

Дрогобицький державний педагогічний університет
імені Івана Франка

*Вірослав Блашків, Олеся Даньків,
Олег Кузик, Дионізій Шуптар*

Загальна фізика

Молекулярна фізика і термодинаміка

Тексти лекцій

Дрогобич

2025

*Рекомендовано до друку вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка
(протокол № 1 від 21 січня 2010 р.)*

Рецензенти:

- професор кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, доктор фізико-математичних наук **Богдан ПАВЛИК**;
- професор кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, доктор фізико-математичних наук, професор **Ігор СТОЛЯРЧУК**.

Вірослав Блашків, Олеся Даньків, Олег Кузик, Дионізій Шуптар.

Загальна фізика. Молекулярна фізика і термодинаміка : тексти лекцій. Видання друге, доповнене Дрогобич : Дрогобицький державний педагогічний університет імені І. Франка, 2025. 264 с.

Посібник “Загальна фізика. Молекулярна фізика і термодинаміка: тексти лекцій” написаний відповідно до робочої програми навчальної дисципліни “Загальна фізика (Молекулярна фізика)” для підготовки фахівців першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 014 Середня освіта (Фізика та астрономія). У посібнику подані тексти лекцій з основних розділів молекулярної фізики і термодинаміки, до кожної з яких підібрані питання для самоконтролю і задачі.

Розрахований на студентів, які вивчають фізику, та учнів, які цікавляться фізикою.

З М І С Т

ВСТУП	6
1. Короткий історичний огляд розвитку вчення про теплоту	6
2. Експериментальне обґрунтування молекулярно-кінетичної теорії речовини. Взаємодія між молекулами	8
3. Предмет молекулярної фізики	10
4. Термодинамічний і статистичний підходи до вивчення макроскопічних систем.....	11
 ЛЕКЦІЯ № 1. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ	 13
1.1. Ідеальний газ. Параметри стану ідеального газу	13
1.2. Дослідні газові закони. Рівняння стану ідеального газу	16
1.3. Основне рівняння кінетичної теорії газів	19
1.4. Вимірювання швидкостей молекул. Дослід Штерна. Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом.....	27
1.5. Барометрична формула. Розподіл Максвелла-Больцмана	32
1.6. Середній час і середня довжина вільного пробігу молекул	37
Питання для самоконтролю	41
Задачі для самостійного розв'язування.....	42
 ЛЕКЦІЯ № 2. ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ	 43
2.1. Явища переносу в газах. В'язкість газів	43
2.2. Теплопровідність	47
2.3. Дифузія	49
2.4. Властивості розріджених газів.....	51
Питання для самоконтролю	53
 ЛЕКЦІЯ № 3. ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ	 55
3.1. Внутрішня енергія термодинамічної системи. Кількість теплоти. Макроскопічна робота	55

3.2. Перше начало термодинаміки.....	61
3.3. Теплоємність ідеальних газів.....	65
3.4. Ізопроцеси. Робота, виконувана газом в ізопроцесах	70
3.5. Оборотні та необоротні процеси	76
Запитання для самоконтролю	79
Задачі для самостійного розв'язування.....	80
ЛЕКЦІЯ № 4. ДРУГЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ	82
4.1. Колові процеси (цикли). Цикл Карно	82
4.2. Ентропія.....	89
4.3. Друге начало термодинаміки	102
4.4. Поняття про вільну енергію	105
4.5. Статистичний характер другого закону термодинаміки.....	107
4.6. Третє начало термодинаміки (теорема Нернста).....	111
Питання для самоконтролю	112
ЛЕКЦІЯ № 5. РЕАЛЬНІ ГАЗИ	113
5.1. Відхилення властивостей реальних газів від законів для ідеальних газів. Сили міжмолекулярної взаємодії	113
5.2. Рівняння Ван дер Ваальса і його аналіз. Зведене рівняння Ван дер Ваальса.....	121
5.3. Внутрішньої енергія реального газу. Ефект Джоуля-Томсона.....	129
5.4. Рівновага рідини та пари. Вологість	136
Питання для самоконтролю	141
ЛЕКЦІЯ № 6. РІДИНИ	143
6.1. Випаровування і кипіння.....	143
6.2. Поверхневий натяг рідини	147
6.3. Найпростіші методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу	159
6.4. Явища переносу. В'язкість рідин	161
6.5. Рідкі розчини. Закон Рауля і Генрі. Осмотичний тиск.....	163
6.6. Рідкі кристали	171

Питання для самоконтролю	172
Задачі для самостійного розв'язування.....	173
ЛЕКЦІЯ № 7. ТВЕРДІ ТІЛА	175
7.1. Кристалічний стан речовини.....	175
7.2. Дефекти у кристалах	187
7.3. Теплові властивості твердих тіл	195
Питання для самоконтролю	206
Задачі для самостійного розв'язування.....	207
ЛЕКЦІЯ № 8. АМОΡФНІ ТІЛА	208
8.1. Аморфні речовини.....	208
8.2. Три стани аморфних полімерів	213
8.3. Застосування полімерних матеріалів	215
Питання для самоконтролю	217
ЛЕКЦІЯ № 9. РІВНОВАГА ФАЗ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ	218
9.1. Фазові переходи.....	218
9.2. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Залежність температури фазового переходу від тиску.....	225
9.3. Поліморфізм.....	230
9.4. Рівновага фаз.....	232
Питання для самоконтролю	236
ЛЕКЦІЯ № 10. ГАЗОДИНАМІКА	238
10.1. Рівняння неперервності	238
10.2. Стисливість газу	246
10.3. Реактивні двигуни	252
Питання для самоконтролю	260
ЛІТЕРАТУРА	262

ВСТУП

1. Короткий історичний огляд розвитку вчення про теплоту.
2. Експериментальне обґрунтування молекулярно-кінетичної теорії речовини. Взаємодія між молекулами.
3. Предмет молекулярної фізики.
4. Термодинамічний і статистичний підходи до вивчення макроскопічних систем.

1. Короткий історичний огляд розвитку вчення про теплоту

Вивчаючи у курсі механіки закони руху тіл, нам не потрібно знати їхні будову та властивості. Для встановлення результату дії сил на тіло цілком достатньо визначити його масу та розміри. Але всі навколишні тіла відрізняються одне від одного не лише розмірами і масою, а й іншими властивостями, які є суттєвими при вивченні немеханічних явищ природи. Властивості ж тіл визначаються їх будовою, силами, що діють між частинками, з яких складаються тіла тощо.

У цій частині курсу фізики буде зроблено перший крок у вивченні будови речовини.

Молекулярна фізика і термодинаміка вивчають одні й ті самі явища, а саме макроскопічні процеси в тілах, тобто такі, які зумовлені наявністю величезної кількості атомів і молекул у тілах. Ці розділи фізики, відрізняючись різними підходами до дослідження явищ, доповнюють один одного.

Термодинаміка або загальна теорія теплоти є аксіоматичною наукою. Вона не використовує жодних спеціальних гіпотез і конкретних уявлень про будову речовини та фізичну природу теплоти. Її висновки базуються на загальних принципах, які є узагальненням дослідних фактів. Термодинаміка розглядає теплоту як вид певного внутрішнього руху, але не конкретизує, що це за рух.

Молекулярна фізика, навпаки, використовує уявлення про атомно-молекулярну будову речовини та розглядає теплоту як безладний рух атомів і

молекул. Молекулярна фізика вивчає не тільки макроскопічні явища. Вона розглядає також властивості та будову окремих молекул і атомів. Але ці питання будуть розглядатися в іншому розділі, а саме в атомній фізиці.

Молекулярну фізику ще називають молекулярно-кінетичною теорією будови речовини.

Незважаючи на видиму простоту теплових явищ, для їх розуміння ученим довелося затратити кілька сотень років напруженої праці. Історія створення теорії теплових процесів – це приклад того, яким складним і суперечливим шляхом розвиваються наукові істини.

Філософи давнини розглядали вогонь і пов'язану з ним теплоту як одну зі стихій, яка разом із землею, водою і повітрям утворює всі тіла.

Приблизно 120 років до н. е. Герон Александрійський винайшов машину, яка приводилась в обертовий рух водяною парою. У 1690 році вперше здійснено робочий хід поршня в циліндрі під дією водяної пари.

З розвитком фабричного виробництва з XVIII століття зростали потреби в машинах-двигунах. Ці потреби вже не могли задовольнятися вітровими і водяними колесами.

У 1769–1784 рр. Джеймс Уатт довів парову машину до сучасного вигляду, а в кінці XIX століття теплотехніка збагатилася двигуном внутрішнього згорання Отто (1867) і Дізеля (1893), паровими турбінами Лаваля і Парсонса (1883).

З ростом потреби в досконалих теплових двигунах зростало й зацікавлення до створення теорії теплових машин і вчення про природу теплоти. Але тільки в 20-х роках XIX століття Саді Карно уклав теорію теплових машин. Учення про природу теплоти розвивалося тернистим шляхом. Якщо в XVII столітті деякі вчені (Р. Декарт, Р. Бойль) приймали теплоту як рух особливого роду, то у XVIII – розглядали як особливу невагому рідину-теплець. На той час теплецем успішно пояснювалися калориметричні залежності: вважали, що із збільшенням кількості теплецю в тілі його температура підвищується, а із зменшенням – знижується; що теплець не створюється і не знищується. Але пояснити перетворення механічного руху в теплоту за теорією теплецю було важко.

У 1842 році Р. Майєр сформулював принцип взаємного перетворення теплоти і роботи, який остаточно спростував теорію теплецю. Пізніше Гельмгольц розвинув цей принцип у законі збереження енергії. У 1857 році Клаузіус та у 1860 – Максвелл опублікували фундаментальні праці з теорії газів, у яких молекулярно-кінетична теорія отримала структурні математичні формули й експериментальні підтвердження. В. Томсон (1851) і Клаузіус (1866) сформулювали основи феноменологічної термодинаміки – учення про явища, спричинені тепловим рухом у макроскопічних тілах.

Як уже згадувалося, усередині XIX століття було точно доведено еквівалентність механічної роботи і кількості теплоти, переданої тілу. Подібно до роботи, кількість теплоти виявляється мірою зміни енергії. Стало зрозуміло, що нагрівання тіла пов'язане не із збільшенням у ньому кількості теплецю, а із збільшенням його енергії.

Принцип збереження теплецю було замінено на значно глибший і загальний принцип – закон збереження енергії.

2. Експериментальне обґрунтування молекулярно-кінетичної теорії речовини. Взаємодія між молекулами

В основі молекулярно-кінетичної теорії речовини лежать такі три основні положення:

І. Усі тіла складаються з атомів або з'єднань атомів, що називаються молекулами.

Для підтвердження можна використати факти розчинення твердого тіла в рідині або змішування рідин. Ці факти свідчать, що тіла складаються з частинок, між якими є проміжки.

Зміна об'єму тіл внаслідок пружних деформацій стиску також свідчить про наявність проміжків між складовими частинками тіла.

ІІ. Атоми і молекули в тілах перебувають у безперервному хаотичному русі.

Це означає, що не існує якогось напрямку для руху частинок, який був би важливішим (переважальним) порівняно з іншими. Цей хаотичний рух молекул (частинок) називають тепловим.

Здатність газу поширюватись на весь об'єм посудини, в якій він перебуває, свідчить про те, що молекули газу перебувають у постійному русі.

Рухи частинок речовини зумовлюють явища дифузії, броунівський рух, теплота та ін.

Дифузія – це явище самовільного проникнення однієї речовини в іншу (пахучі гази в кімнаті, мідний купорос і вода, поверхневий шар двох твердих тіл, що перебували в контакті). Дифузія газів відбувається досить швидко, рідин – повільніше, тверді тіла дифундують дуже повільно.

Явище дифузії відбувається швидше з підвищенням температури тіл. Очевидно, з підвищенням температури тіла швидкість його молекул збільшується.

Рух молекул також яскраво відображається у броунівському русі. Броунівський рух – це результат хаотичних ударів молекул у мікроскопічну частинку (частинки туші, що зависли у рідині, перебувають у безперервному хаотичному русі).

ІІІ. Між атомами і молекулами діють сили взаємодії, зокрема сили зчеплення.

Численні факти показують, що між частинками в речовині діють сили відштовхування і притягання, які залежать від відстані між ними (наприклад, зміна об'єму тіл).

Існування трьох агрегатних станів речовини – твердого, рідкого та газоподібного – підтверджують існування міжмолекулярних сил. У твердому і рідкому станах молекули притягуються одна до одної настільки, що тіла зберігають свій об'єм, а тверді тіла – ще й форму. У газоподібному стані сили взаємодії значно менші, тому газ заповнює весь доступний йому об'єм, яким би великим він не був.

Окрім сил притягання, між молекулами також існують сили відштовхування. Вони легко проявляються при деформаціях стиску твердих тіл, рідин і газів (при великих тисках).

Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються на відстанях порядку 10^{-9} м.

Природа міжмолекулярної взаємодії складна, за сучасними поглядами вона зводиться до взаємодії електричних і магнітних полів молекул.

Отже, речовина складається з найдрібніших частинок – молекул, які взаємодіють і перебувають у безперервному, безладному (тепловому) русі.

Що ж це таке, ті частинки, з яких складаються всі речовини?

Молекула – це найменша частинка речовини, яка зберігає усі її хімічні властивості. Атом – хімічно неподільна частинка, яка є найменшою кількістю хімічного елемента. Молекули можуть складатися з атомів (H_2O , CO_2). Молекули можна розщепити на атоми, з яких вони складаються. Такий процес розщеплення молекул називається дисоціацією.

Розміри молекул і атомів надзвичайно малі. Якщо уявити собі ці частинки у вигляді маленьких кульок, то їх радіус має числове значення порядку 10^{-10} м. Але частинок є надзвичайно багато. Наприклад, в одному грамі води є $3,3 \cdot 10^{22}$ молекул.

3. Предмет молекулярної фізики

Молекулярна фізика вивчає властивості речовини в різних агрегатних станах – твердому, рідкому та газоподібному – у зв'язку з їх молекулярною будовою і особливостями молекулярного руху в них.

Молекулярна фізика розглядає такі основні питання:

- молекулярну будову газів, рідин і твердих тіл;
- процеси переходу з одного агрегатного стану в інший;
- явища на межі речовини у двох різних агрегатних станах;
- зв'язок між молекулярною будовою і фізичними властивостями речовини.

Основними завданнями молекулярної фізики є:

- пояснення з погляду молекулярних процесів властивостей речовини і явищ переходу з одного стану в інший;
- установлення зв'язку між фізичними величинами, що характеризують стан і властивості речовини, з її будовою та характером молекулярного руху;
- передбачення на підставі законів молекулярного руху явищ, які до цього часу ще не спостерігались.

4. Термодинамічний і статистичний підходи до вивчення макроскопічних систем

Сьогодні в науці про будову і властивості речовини існують два підходи до пояснення і вивчення тих чи тих явищ, які пов'язані із зміною властивостей тіл: макроскопічний і молекулярно-кінетичний.

Перший метод ґрунтується на вивченні властивостей макроскопічних тіл без врахування особливостей їх внутрішньої будови. Він також називається термодинамічним або феноменологічним. Головну роль у ньому відіграють закон збереження енергії та дані безпосередніх спостережень і експериментів над достатньо великими (макроскопічними) тілами.

Історично термодинаміка виникла у першій половині XIX столітті із задач дослідження взаємозв'язку теплоти і роботи. У кінці XIX століття зміст цього розділу розширюється, при цьому головним стає вивчення властивостей пари, рідини і твердих тіл.

Кінцевою метою молекулярно-кінетичного (або статистичного) методу є глибше вивчення властивостей речовини на основі уявлень про її внутрішню будову.

У механіці розглядались окремі об'єкти у вигляді матеріальної точки або системи точок. Їх поведінка підлягала так званим динамічним закономірностям, класичним прикладом яких є закони механіки Ньютона. Такі закономірності можна застосовувати лише до окремих молекул. Для вивчення явищ, зумовлених величезною сукупністю частинок (молекул), методів механіки недостатньо.

У молекулярно-кінетичній теорії макроскопічні властивості (тиск, температура, пружність, в'язкість, теплопровідність і т. д.) розглядають як прояв сумарної дії молекул. При цьому в теорії користуються статистичним методом, який дає змогу визначити не поведінку окремих молекул, а тільки середні величини, які описують рух і взаємодію величезної сукупності частинок. Через це молекулярно-кінетична теорія має і другу назву – статистична фізика.

Статистична фізика як науковий напрям має довгу історію розвитку, але її сучасна структура уклалась на початку ХХ століття завдяки роботам Д. Максвелла, Л. Больцмана і Д. Гіббса.

Для сукупності молекул, що рухаються хаотично, можна вказати певні значення швидкості, енергії, імпульсу, які властиві для більшості молекул. Такі значення величин називають найімовірнішими. Характеристиками руху сукупності молекул також можуть бути деякі середні значення швидкості молекул, середня довжина вільного пробігу молекул тощо.

Обидва методи вивчення фізичних явищ, макроскопічний і молекулярно-кінетичний, доповнюють один одного. Не можна, наприклад, розглядати питання молекулярної фізики, не звертаючись до понять термодинаміки. Водночас не можна зрозуміти природи тих чи інших явищ, які описує термодинаміка, без використання молекулярно-кінетичних уявлень.

ЛЕКЦІЯ №1.

МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

План

- 1.1. Ідеальний газ. Параметри стану ідеального газу.
- 1.2. Дослідні газові закони. Рівняння стану ідеального газу.
- 1.3. Основне рівняння кінетичної теорії газів.
- 1.4. Вимірювання швидкостей молекул. Дослід Штерна. Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом.
- 1.5. Барометрична формула. Закон Максвелла-Больцмана.
- 1.6. Середній час і середня довжина вільного пробігу молекул.

1.1. Ідеальний газ. Параметри стану ідеального газу

1.1.1. Параметри стану ідеального газу

З курсу фізики середньої школи відомо, що газ, який точно підлягав би газовим законам, називається ідеальним.

З трьох згаданих вище станів, у яких може перебувати будь-яка речовина, найпростішим є газоподібний, бо сили, які діють між молекулами газу, є дуже малі і ними при певних умовах можна знехтувати. Тому виклад молекулярної фізики починається з розгляду властивостей газів.

При цьому спочатку вважатимемо, що міжмолекулярні сили в газах не тільки малі, а й зовсім їх немає. Для простоти знехтуємо також розмірами молекул, тобто вважатимемо їх матеріальними точками. При таких припущеннях молекули газу повинні вважатися зовсім вільними. Це означає, що рухаються вони прямолінійно і рівномірно, як завжди рухаються тіла, які не зазнають дії жодних сил.

Отже, кожна молекула поводить себе так, неначе інших молекул у посудині немає. При зіткненні молекули такого газу поводяться як абсолютно пружні кульки дуже малих розмірів.

Газ, що має такі властивості, як і сукупність матеріальних точок, що не взаємодіють, називається *ідеальним газом*.

Системою тіл або просто системою називається сукупність тіл, що розглядається. Будь-яка система може перебувати в різних станах, які відрізняються тиском, температурою, об'ємом тощо.

Величини, які визначають стан системи, називають параметрами стану.

Рівноважним станом системи називається такий стан, при якому всі параметри системи мають певні значення, які залишаються постійними як завгодно довго при незмінних зовнішніх умовах.

Перехід системи з одного стану в інший називається термодинамічним процесом.

Розглянемо основні параметри стану ідеального газу.

Об'єм газу (V) завжди збігається з об'ємом посудини, у якій перебуває газ. Об'єм вимірюється у m^3 .

Тиск (p) – фізична величина, яка чисельно дорівнює силі, що діє на одиницю площі поверхні вздовж нормалі до неї ($p = \frac{F_n}{S}$). Тиск у системі СІ вимірюється у $N/m^2 = Па$. Часто використовують і позасистемні одиниці тиску: $1 атм$ (нормальна атмосфера) = $1,013 \cdot 10^5 Па$; $1 мм рт. ст.$ = $133,3 Па$. Величина нормального атмосферного тиску – $760 мм рт. ст.$

Температура (T) характеризує ступінь нагрітості тіла (детальніше тлумачення температури розглядається пізніше). Зв'язок між абсолютною температурою (T) і температурою t , яка виражається у градусах Цельсія ($^{\circ}C$) має вигляд: $T = 273,15 + t$; $T = 0 K$ (нуль Кельвінів) = $-273,15^{\circ}C$.

Кількість речовини (v). Кількість атомів або молекул у макроскопічних тілах дуже велика. Тому кількість атомів у даному тілі прийнято порівнювати з числом атомів у $0,012 кг$ вуглецю. Для цього вводять особливу фізичну величину – кількість речовини. Кількість речовини – фізична величина, яка визначається числом специфічних структурних елементів, з яких складається ця речовина. Кількість речовини в системі СІ вимірюється в *молях*. Моль – кількість речовини, що містить стільки ж молекул, скільки атомів є у $0,012 кг$ вуглецю.

Але маси окремих структурних елементів (молекул, атомів, іонів тощо) відрізняються одна від одної, тобто однакові кількості речовини мають різну масу.

Молярна маса (μ). Молярна маса – це маса речовини, взятої в кількості одного моля. Відповідно до цього визначення, молярна маса дорівнює добутку маси молекули на число Авогадро (N_A):

$$\mu = m_0 N_A \text{ (кг/моль)}$$

Число Авогадро (N_A). Згідно з означенням моля, число молекул або атомів у молі будь-якої речовини одне й те ж саме. Це число називають числом Авогадро (на честь італійського вченого XIX ст.). $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

1.1.2. Основні уявлення молекулярно-кінетичної теорії газів

Відомо, що строгий науковий розвиток молекулярної теорії почався приблизно з другої половини XIX століття завдяки працям Клаузіуса, Максвелла і Больцмана, у яких були закладені основи кінетичної теорії газів. Основоположники кінетичної теорії газів використовували спрощені, ідеалізовані моделі молекул.

Молекули і атоми вони розглядали як ідеальні тверді кульки або як матеріальні точки, що взаємодіють центральними силами. Успіхи теорії були пов'язані не з цими ідеалізованими моделями, що мають обмежену область застосування, а з тим, що теорія базувалась на основі загальних принципів механіки Ньютона: на законах збереження імпульсу і енергії, які виправдали себе не тільки для макроскопічних тіл, але і для мікроскопічних об'єктів, що підлягають квантовій механіці.

До XX століття на атоми дивились як на найдрібніші неподільні частинки речовини. Це уявлення виявилось хибним. Атом є складною системою, яка складається з ядра і електронної оболонки, що його оточує.

Атомізм проявляється не в неподільності атомів, а в тому, що всі атоми цього виду абсолютно тотожні (однакові) і характеризуються цілком конкретними ознаками – масою, зарядом ядра, спектром випромінювання тощо.

Подібної totoжності в області макросвіту не існує: у макросвіті немає двох абсолютно однакових тіл.

Атомізм проявляється також у тому, що внутрішні стани атомів не неперервні, а дискретні. Енергія атома може приймати лише дискретний ряд значень. Ці значення енергії атома називають його енергетичними рівнями.

Дискретність можливих станів атомних систем і є тією фізичною, хоча й раніше неусвідомленою, причиною, яка дала можливість фізикам у кінетичній теорії газів розглядати молекули і атоми як незмінні матеріальні точки або як ідеально тверді кульки.

При збільшенні енергії зовнішніх впливів, наприклад, при підвищенні температури газу, такі уявлення стають недійсними. Так, при температурах порядку 1000 – 3000 K молекули починають дисоціювати, тобто розпадаються на атоми. При температурах порядку 10000 K і вище починається іонізація, тобто розпад атомів на іони та електрони. А при температурах порядку десятків і сотень мільйонів Кельвінів починаються термоядерні реакції – процеси злиття і розпаду атомних ядер.

1.2. Дослідні газові закони. Рівняння стану ідеального газу

1.2.1. Дослідні газові закони

Нехай m – маса газу, який перебуває в об'ємі V , t – його температуру і p – тиск.

1. Закон Бойля (1662) і Маріотта (1676), встановлений ними експериментально:

добуток тиску газу на його об'єм при сталій температурі є величина стала:

$$pV = \text{const} \text{ при } t = \text{const} \text{ і } m = \text{const}. \quad (1.1)$$

2. Закон Гей-Люссака (1802):

об'єм газу при сталих m і p змінюється з температурою лінійно:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \text{ при } p = \text{const} \text{ і } m = \text{const}, \quad (1.2)$$

де $\alpha = 1/273,15 \text{ град}^{-1}$.

3. Закон Шарля:

тиск газу при сталих m і V змінюється з температурою лінійно:

$$p_t = p_0(1 + \alpha t) \text{ при } V = \text{const і } m = \text{const.} \quad (1.3)$$

4. Ці емпіричні закони достатньо точні при не надто низьких температурах і для достатньо розріджених газів. Їх можна об'єднати в один закон:

$$\frac{pV}{T} = \text{const при } m = \text{const.} \quad (1.4)$$

Однак відомо, що при $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$ об'єм газу пропорційний до його маси. Виходячи з цього, Клапейрон (1840) записав (1.4) у такому вигляді:

$$\frac{pV}{T} = B \cdot m, \quad (1.5)$$

де B – стала величина (але різна для різних газів).

Зміст цієї обставини пояснюється тим, що маси молекул різних газів неоднакові.

За законом Авогадро, при однакових T і p молі різних газів займають рівні об'єми. А це означає, що права частина рівняння (1.5) буде однією й тією ж для різних газів, якщо брати для кожного з них масу одного моля:

$$\frac{pV_0}{T} = B \cdot \mu = \text{const} = R, \quad (1.6)$$

де μ – молярна маса і R – універсальна газова стала. Із закону Авогадро: при $t = 0^\circ\text{C}$ (273 K) і $p = 1\text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5\text{ Па}$ 1 моль будь-якого газу займає об'єм $V_0 = 0,0224\text{ м}^3$. Тоді

$$R = \frac{pV_0}{T} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Отже, для одного моля газу рівняння стану ідеального газу можна записати так:

$$pV_0 = RT, \quad (1.7)$$

але коли газ має масу m , то його об'єм $V = \frac{m}{\mu} V_0$ і рівняння (1.7) перепишеться

так:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.8)$$

Рівняння (1.8) має назву *рівняння стану для довільної маси газу*.

5. Закон Дальтона:

тиск суміші газів, які не взаємодіють між собою, дорівнює сумі їх парціальних тисків.

Парціальним тиском будь-якого газу (компоненти газової суміші) називають тиск цього газу, коли б він один займав весь об'єм, який займає вся суміш.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + \quad (1.9)$$

Нехай у посудині об'ємом V міститься суміш різних газів, що перебувають у стані теплової рівноваги і не реагують хімічно один з одним. Для такої суміші можна записати:

$$pV = (N_1 + N_2 + \dots)kT, \quad (1.10)$$

де $N_1, N_2, N_3, \dots$ – числа молекул відповідних компонентів суміші, k – стала Больцмана.

Тоді з (1.10) тиск газу (суміші) буде дорівнювати:

$$p = \frac{N_1}{V}kT + \frac{N_2}{V}kT + \frac{N_3}{V}kT + \dots = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1.11)$$

Рівняння (1.11) показує, що кожна група молекул чинить тиск, який не залежить від тиску інших молекул. Це зумовлено тим, що в ідеальному газі між молекулами немає взаємодії, одні молекули “не знають” про існування інших.

6. Закон Авогадро.

З рівняння стану ідеального газу безпосередньо випливає і закон Авогадро: *при однакових тисках і температурах у рівних об'ємах будь-якого газу міститься однакова кількість молекул.*

Нехай маємо два однакові об'єми двох різних газів при однакових тисках і температурах. Для кожного з них можна записати рівняння стану:

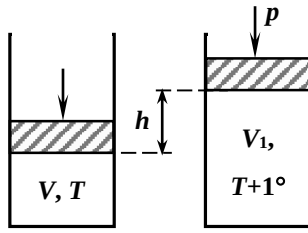
$$pV = N_1kT \text{ і } pV = N_2kT, \quad (1.12)$$

де N_1, N_2 – число молекул у кожному об'ємі. З рівнянь (1.12) безпосередньо випливає, що

$$N_1 = N_2, \quad (1.13)$$

це і є закон Авогадро.

З'ясуємо фізичний зміст сталої R у рівнянні стану ідеального газу.



мал. 1.1

Розглянемо 1 моль газу, який перебуває під поршнем у циліндрі при тиску p і температурі T . Площа поршня S .

Підвищимо температуру газу від T до $(T + 1^\circ)$. З підвищенням температури газ розширюється і виконує роботу, піднімаючи поршень на висоту h (мал. 1.1).

Величина цієї роботи буде:

$$A = pSh, \quad (1.14)$$

де $Sh = \Delta V$ – приріст об'єму газу при розширенні.

Тому $A = p\Delta V$.

Записавши для початкового і кінцевого станів газу рівняння стану ідеального газу, одержуємо:

$$pV = RT \text{ і } pV_1 = R(T + 1^\circ).$$

Віднявши від другого рівняння перше, знаходимо:

$$p(V_1 - V) = R \text{ або } p\Delta V = R = A. \quad (1.15)$$

Отже, універсальна газова стала R чисельно дорівнює роботі, яку виконує один моль газу при ізобаричному його розширенні при нагріванні на 1 Кельвін ($R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot K$).

1.3. Основне рівняння кінетичної теорії газів

1.3.1. Зіткнення молекул

Картина руху молекул у газі буде неповна, якщо не розглянути питання про зіткнення молекул з поверхнею будь-якого тіла, що перебуває в газі, зокрема, зі стінками посудини, в якій міститься газ, та молекул між собою.

Між молекулами газу або між молекулами газу і молекулами речовини стінки виникають сили взаємодії, які дуже швидко зменшуються із збільшенням відстані між ними. Під впливом цих сил молекули газу змінюють напрям свого руху. Процес зміни напрямку руху називають зіткненням молекул.

Взаємодією молекул газу і стінок визначається сила дії газу на стінки посудини та протилежно направлена і рівна їй за величиною сила, з якою діють

стілки посудини на газ. Але дію газу на стінки посудини зручніше характеризувати не силою, а тиском p , тобто силою, що діє на одиницю площі.

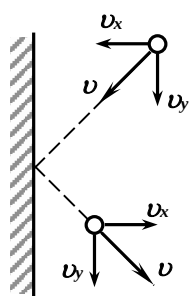
Властивість газу чинити тиск на стінки посудини, у якій він перебуває – одна з основних властивостей газу. Тому тиск є одним з головних параметрів стану газу.

1.3.2. Основне рівняння кінетичної теорії газів

Нам невідома величина сил взаємодії між молекулою та стінкою і тому ми не можемо обчислити силу, дії якої зазнає стінка від співудару з нею однієї молекули.

Але неважко підрахувати середню силу, що виникає від співударів зі стінкою багатьох молекул, якщо відомі їх швидкості і якщо вважати, що ці співудари будуть пружними.

Якщо удар пружний, то сила, що діє на стінку, дорівнює і протилежна за знаком зміні імпульсу молекул, що співударяються зі стінкою за одиницю часу.



мал. 1.2

Нехай молекула рухається в посудині зі швидкістю v . Хоч би як була направлена ця швидкість, її завжди можна розкласти на три складові, з яких одна перпендикулярна до стінки посудини, а дві інші – паралельні до неї (мал. 1.2). Лише перша складова швидкості при ударі об стінку може змінюватися. Зміна імпульсу молекули при співударі зі стінкою дорівнює: $-2mv_x$.

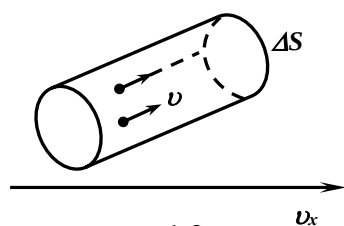
Нехай тепер на площадку ΔS стінки за одиницю часу потрапляє N молекул, складові швидкості яких перпендикулярні до ΔS , і дорівнюють v_x .

Тоді загальна зміна імпульсу всіх цих молекул за одиницю часу дорівнює $-2mv_x \cdot N$ і дорівнює взятій з протилежним знаком величині сили, що діє на площадку:

$$F = 2mv_x N. \quad (1.16)$$

Кількість молекул N , що потрапляють на цю площадку, обчислимо виходячи з таких міркувань. За одиницю часу до площадки ΔS дійдуть тільки ті

молекули, які перебувають від неї на відстані, не більшій за $v \cdot 1 \text{ с}$, тобто ті, що перебувають в об'ємі циліндра з основою ΔS і твірною v (мал. 1.3).



мал. 1.3

Об'єм такого циліндра дорівнює $v_x \Delta S$. Якщо в одиниці об'єму газу є n молекул, то їх кількість в об'ємі $v_x \Delta S$ дорівнює $n v_x \Delta S$. З них лише половина потрапляє на площадку ΔS (через безладний рух друга половина молекул рухається від площадки).

Отже, за одиницю часу об площадку ΔS ударяється N молекул:

$$N = \frac{1}{2} n \Delta S v_x. \quad (1.17)$$

Сила, що її зазнає площадка ΔS від ударів усіх молекул, дорівнює:

$$F = 2m v_x N = 2m v_x \cdot \frac{1}{2} n \Delta S v_x = m v_x^2 n \Delta S,$$

а тиск газу на стінку:

$$p = \frac{F}{\Delta S} = m v_x^2 n. \quad (1.18)$$

Такий був би тиск газу, якщо б усі молекули мали однакові складові швидкості в напрямі, перпендикулярному до стінки. Однак молекули можуть мати швидкості різної величини і напрямку. Обчислимо тиск газу на стінки посудини, враховуючи ці умови.

Нехай в об'ємі V міститься N молекул однакової маси m , тоді їх кількість в одиниці об'єму:

$$n = \frac{N}{V}.$$

Нехай з числа n молекул n_1 молекул мають швидкість v_1 , у n_2 молекул швидкість дорівнює v_2 і т.д., так що

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots = n$$

Позначимо складові цих швидкостей на осях координат X, Y, Z через $v_{x_1}, v_{y_1}, v_{z_1}, v_{x_2}, v_{y_2}, v_{z_2}, \dots, v_{x_i}, v_{y_i}, v_{z_i}, \dots$.

Тоді:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= n_1 m v_{x_1}^2 + n_2 m v_{x_2}^2 + \dots + n_i m v_{x_i}^2 + \dots = m \sum n_i v_{x_i}^2 \\ p_y &= n_1 m v_{y_1}^2 + n_2 m v_{y_2}^2 + \dots + n_i m v_{y_i}^2 + \dots = m \sum n_i v_{y_i}^2 \\ p_z &= n_1 m v_{z_1}^2 + n_2 m v_{z_2}^2 + \dots + n_i m v_{z_i}^2 + \dots = m \sum n_i v_{z_i}^2 \end{aligned} \right\}. \quad (1.19)$$

Зважаючи на хаотичність рухів молекул, тиск газу в довільному напрямі повинен бути однаковий:

$$p_x = p_y = p_z = p.$$

Додавши почленно (1.19), одержуємо:

$$p_x + p_y + p_z = 3p = m \sum n_i (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2).$$

Але $v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2 = v_i^2$, тоді

$$3p = m \sum n_i v_i^2. \quad (1.20)$$

Величина $\sum n_i v_i^2$ – це сума квадратів швидкостей усіх молекул в одиниці об'єму газу.

Уведемо поняття середнього значення квадрата швидкості молекул $\bar{v}^2$, використавши рівність

$$\bar{v}^2 = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}. \quad (1.21)$$

Для знаходження середнього значення квадрата швидкості молекул треба додати квадрати швидкостей усіх молекул і розділити одержаний результат на кількість молекул n . Тоді

$$\sum n_i v_i^2 = \bar{v}^2 n. \quad (1.22)$$

Підставивши (1.22) в (1.20), одержуємо:

$$3p = mn\bar{v}^2, \text{ або}$$

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\bar{v}^2}{2}. \quad (1.23)$$

Рівняння (1.23) отримало назву основного рівняння кінетичної теорії газів.

Отже, тиск ідеального газу дорівнює двом третинам середньої кінетичної енергії молекул одиниці об'єму газу.

Формула (1.23) встановлює зв'язок між молекулярними (мікроскопічними) величинами (маса і швидкість молекул) та величиною тиску (макроскопічною величиною), яка характеризує газ як ціле і безпосередньо вимірюється під час дослідів.

Тиск газу – це величина, органічно пов'язана з тим, що газ складається з великої кількості молекул. Тому немає змісту говорити, наприклад, про тиск, що створюється однією або кількома молекулами. Про такі поняття, які мають зміст

тільки для систем, що містять у собі дуже багато частинок, кажуть, що вони мають статистичний характер.

Величина середнього значення квадрата швидкості $\bar{v}^2$, яка входить у формулу (1.23), відрізняється від квадрата середнього значення швидкості $\bar{v}^2$.

Якщо $\sqrt{\bar{v}^2} = \bar{v}$, то $\sqrt{v^2} \neq \bar{v}$.

1.3.3. Наслідки з основного рівняння кінетичної теорії газів

А. Температура

З рівняння (1.23) видно, що тиск ідеального газу залежить від його густини і від середньої енергії поступального руху молекул (молекула – матеріальна точка – здійснює в цьому випадку тільки поступальний рух).

Дуже важливо, що обидві величини не залежать одна від одної. Справді, якщо з посудини вилучити частину молекул, зменшивши їх кількість n в одиниці об'єму, то це ніяк не вплине на величину середньої кінетичної енергії.

Якщо привести в контакт два газу з різними значеннями середньої кінетичної енергії молекул, то через деякий час значення середніх кінетичних енергій молекул обидвох газів стануть однаковими. Відбувається це тому, що молекули, взаємодіючи, обмінюються енергією. При цьому енергія передається від газу з більшим значенням середньої енергії до газу з меншим значенням цієї величини. Після чого настає стан так званої теплової рівноваги, коли перехід енергії від одного газу до іншого припиняється, хоча зіткнення частинок продовжуються.

З повсякденного досвіду відомо, що аналогічно поведуться два тіла, неоднаково нагріті (які мають неоднакову температуру). При контакті таких тіл енергія також передається від одного тіла до іншого доти, доки їх температури не зрівняються.

Отже, середня енергія поступального руху молекул має таку ж властивість, як і температура. Обидві ці величини при контакті тіл вирівнюються, що відповідає встановленню теплової рівноваги.

Середня кінетична енергія поступального руху молекули газу має головну властивість температури: у стані теплової рівноваги вона однакова для всіх

молекул газів, які перебувають у тепловому контакті, а також для різних молекул газової суміші. Вона не залежить від маси і внутрішньої структури молекули.

Тому величину середньої кінетичної енергії поступального руху молекул ідеального газу приймають за міру температури газу. Зручно за міру температури взяти величину:

$$\theta = \frac{2}{3} \frac{m \bar{v}^2}{2}. \quad (1.24)$$

Тоді рівняння (1.23) набуває простого вигляду:

$$p = n\theta. \quad (1.25)$$

Б. Стала Больцмана

При такому визначенні температури вона має вимірюватися в одиницях енергії (у системі СІ в джоулях). Але на практиці використовувати таку одиницю температури незручно, бо безпосередньо вимірювати кінетичну енергію важко. Та й енергетичні одиниці температури (Джоуль або ерг) для вимірювання повсякденних температур дуже великі. Наприклад, температура танення льоду дорівнювала б $5,65 \cdot 10^{-14}$ ерг.

З цієї причини, а також тому, що величиною температури широко користувалися ще до того, як були розвинуті молекулярно-кінетичні уявлення і для температури вже давно була вибрана одиниця вимірювання – градус, прийнято використовувати саме цю одиницю, незважаючи на її умовність.

У фізиці використовують градус, який визначається, як одна сота частина різниці показів термометра, поміщеного в пару киплячої води, і в лід, що тане (градус Цельсія). Користуються також градусом Реомюра і градусом Фаренгейта. Перший градус дорівнює $1/80$, а другий – $1/180$ того ж температурного інтервалу.

Якщо вимірювати температуру в градусах, то потрібно ввести відповідний коефіцієнт, що перераховує джоулі в градуси.

Запишемо (1.23) у вигляді:

$$pV = \frac{2}{3} N_A \frac{m \bar{v}^2}{2} = N_A \theta,$$

що нагадує рівняння стану ідеального газу $pV = RT$. Отже, $N_A \theta = RT$ або

$$\theta = \frac{R}{N_A} T = kT, \quad (1.26)$$

$$\text{де } k = \frac{\theta}{T} = \frac{R}{N_A}.$$

Величина k називається сталою Больцмана, вона залежить тільки від вибору одиниць для θ і T . У системі СІ:

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}).$$

Вище вже було сказано, що при температурах порядку 1000–3000 К молекули газу дисоціюють, а при 10000 К – відбувається іонізація. Енергію іонізації прийнято вимірювати в електронвольтах. *Електронвольт* – це енергія, яку одержує електрон при проходженні різниці потенціалів в 1 вольт.

Для атома водню енергія іонізації дорівнює 13,56 eV. Тому електронвольт є зручною одиницею для вимірювання надвисоких температур.

Оскільки заряд електрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, то $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Використавши значення сталої Больцмана, одержуємо:

$$T(1\text{eV}) = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 1,16 \cdot 10^4 \text{ К} \quad (T = \frac{\theta}{k}).$$

Температура, яка досягається у момент вибуху атомних і водневих бомб, є порядку 10^8 К (10 кеВ).

В. Середня кінетична енергія поступального руху молекул

Ще раз використаємо основне рівняння кінетичної теорії газів для одного моля:

$$pV = \frac{2}{3} N_A \frac{m\bar{v}^2}{2}.$$

Порівнявши цей вираз з рівнянням стану

$$pV = RT,$$

одержуємо вираз для середньої кінетичної енергії молекул:

$$\frac{2}{3} N_A \frac{m\bar{v}^2}{2} = RT \quad \text{або} \quad \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT. \quad (1.27)$$

Формула (1.27) стосується молекули, яку ми вважаємо подібною до матеріальної точки. Її кінетична енергія – це кінетична енергія поступального руху, швидкість якого може бути розкладена на три складові. Оскільки молекула рухається хаотично, то її енергія розподіляється рівномірно по всіх складових руху і на кожен з них припадає енергія $1/2 kT$.

Використавши рівність (1.26), рівняння (1.25) перепишеться так:

$$p = n\theta = nkT. \quad (1.28)$$

З формули (1.27) випливає, що від'ємних температур бути не може, оскільки кінетична енергія – додатна величина. З цієї ж формули видно, що температура, як і тиск, визначається середньою кінетичною енергією молекул ідеального газу. Тому температура, як і тиск, належить до статистичних величин. Не можна говорити про “температуру однієї або кількох молекул”. Не можна говорити, наприклад, про температуру газу в космічному просторі, де кількість молекул така мала, що вони не утворюють газу в звичайному розумінні цього слова, і не можна говорити про середню енергію молекули.

1.4. Вимірювання швидкостей молекул. Дослід Штерна. Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом

1.4.1. Дослід Штерна

З формули (1.27) знаходимо вираз для визначення середньої квадратичної швидкості молекул:

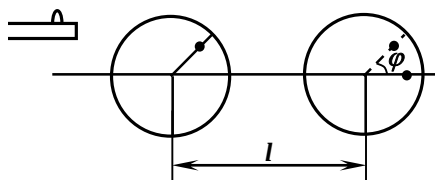
$$\bar{v}_{kv} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (1.29)$$

Подамо значення $\bar{v}_{kv}$ для деяких газів:

$T, ^\circ C$ Газ	0	100	200
кисень	461 м/с	539 м/с	604 м/с
водень	1843 м/с	2153 м/с	2424 м/с

З цієї таблиці видно, що молекули повітря рухаються зі швидкостями, які мають значення, близькі до швидкості польоту куль.

Перше експериментальне визначення швидкостей молекул здійснив Штерн у 1920 році. В основу цього методу покладено фізичні міркування, які застосовують при визначенні швидкості польоту куль.



мал. 1.4

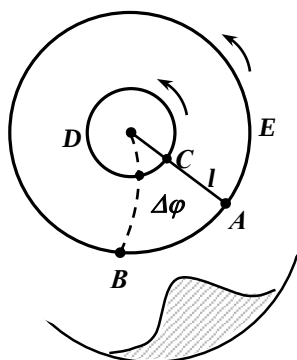
Схему одного з найпростіших методів визначення швидкості кулі показано на мал. 1.4. Два паралельні диски насаджені на віддалі l один від одного на загальну вісь, яка рівномірно обертається разом з дисками з відомою кутовою швидкістю ω .

швидкістю ω .

У цьому випадку можемо використати такі формули:

$$\phi = \omega t; v = \frac{l}{t}; \phi = \omega \frac{l}{v}; v = \frac{\omega l}{\phi}; \omega = 2\pi n.$$

Для визначення швидкості молекул Штерн використав установку, схема якої показана на мал. 1.5.



мал. 1.5

Два коаксіальних циліндри (E і D) обертаються з однаковою кутовою швидкістю ω . Уздовж їх спільної осі натягнуто платинову дротину, покриту шаром срібла, яка нагрівається електричним струмом (температуру дротини знаходять пірметром). Срібло одноатомне. При 1200°C атоми срібла випаровуються з

поверхні дротини і розлітаються в усі боки. З установки викачується повітря, щоб атоми срібла на своєму шляху не зазнавали зіткнень з молекулами повітря.

На поверхні циліндра E утворюється наліт срібла у вигляді вузької смужки A . Коли вся система почала швидко обертатися, так що дротина була віссю обертання, а циліндри E і D мали однакову швидкість ω , смужка A на циліндрі E одержувалася зміщеною відносно смужки, яка утворювалася при нерухомих циліндрах E і D (положення B). Це відбулося внаслідок того, що поки молекули пари срібла пролітали шлях CA , точка циліндра E встигла повернутися на кут $\Delta\phi$.

Тоді $v = \frac{\omega L}{\Delta\phi}$.

Унаслідок хаотичності теплового руху швидкості окремих атомів срібла відрізняються між собою, і срібна смужка на циліндрі E є розмитою.

Різна товщина срібла, яке відклалося при різних значеннях кута $\Delta\phi$, вказує на те, що деякі значення швидкостей молекул v трапляються частіше, а інші – рідше.

1.4.2. Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом

До основного рівняння кінетичної теорії ідеальних газів входить середня кінетична енергія молекул, яка, своєю чергою, визначається їх середньою квадратичною швидкістю.

Зміст середньої квадратичної швидкості полягає у тому, що це та швидкість, яку повинні були б мати усі молекули, щоб тиск газу був таким, яким він є насправді.

Однак швидкості молекул неоднакові. Про це свідчать і дослідні факти (дослід Штерна – смужка срібла була не різкою, а розмитою).

Завдяки безладному руху молекул та їх взаємним зіткненням молекули газу певним чином розподіляються за швидкостями так, що між ними є як дуже швидкі, так і дуже повільні. Незважаючи на цілковиту хаотичність молекулярних рухів, їх розподіл за швидкостями, як показує дослід і теорія, є не випадковим, а цілком закономірним.

Визначити розподіл молекул за швидкостями означає, начебто, визначити кількість молекул, що мають ту чи ту задану швидкість. Але в такій постановці питання немає змісту, бо можлива кількість молекул, що мають саме задану швидкість, дорівнює нулю. Адже кількість молекул скінченна, а кількість різних значень швидкості нескінченно велика. Тому кількість молекул, що припадає на кожне довільно задане значення швидкості, дорівнює нулю.

Тому питання формулюється так: скільки молекул або яка частина молекул мають швидкості, що лежать у деякому інтервалі.

Зрозуміло, що кількість dn частинок в одиниці об'єму, швидкості яких лежать у певному інтервалі від v до $v + dv$, тим більша, чим більший цей інтервал, тобто $dn \sim dv$, або

$$dn = a dv, \quad (1.30)$$

де a – коефіцієнт пропорційності.

Зрозуміло, що dn залежить і від самої швидкості, бо в однакових за величиною інтервалах dv , але при різних абсолютних значеннях швидкості,

кількість частинок буде різна. Це означає, що у формулі (1.30) коефіцієнт пропорційності повинен бути функцією швидкості:

$$a = f(v). \quad (1.31)$$

Нарешті, число dn має бути пропорційним до кількості частинок n в одиниці об'єму. Тому формула для величини dn набуває вигляду:

$$dn = nf(v)dv$$

або
$$\frac{dn}{n} = f(v)dv. \quad (1.32)$$

Величина $\frac{dn}{n}$ у цій формулі – це та частина молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$. Функція $f(v)$ називається функцією розподілу. Знайти вигляд цієї функції і є нашим завданням. Зміст функції розподілу знаходимо з формули (1.32). Справді,

$$f(v) = \frac{dn}{n}, \text{ якщо } dv = 1.$$

Це означає, що $f(v)$ кількісно дорівнює тій долі частинок, швидкості яких лежать в одиничному інтервалі швидкостей поблизу швидкості v .

Знаючи вигляд функції $f(v)$, можна знайти кількість молекул dn з числа даних молекул n , швидкості яких лежать всередині інтервалу dv , тобто їх значення лежить в інтервалі $(v, v + dv)$:

$$dn = nf(v)dv. \quad (1.33)$$

Відношення $\frac{dn}{n} = f(v)dv$ також дає ймовірність того, що швидкість молекули буде мати значення в межах даного інтервалу швидкостей $(v, v + dv)$.

Сума $\sum dn = \sum nf(v_i)dv_i$, яка береться за всіма інтервалами dv_i , на які можна розбити вісь v , повинна очевидно дорівнювати повному числу молекул n . Звідси випливає така властивість функції розподілу:

$$\sum f(v_i)dv_i = 1 \quad \text{або} \quad \int_0^\infty f(v)dv = 1. \quad (1.34)$$

Функція розподілу $f(v)$ була знайдена теоретично Максвеллом і названа його ім'ям. Вона має такий вигляд:

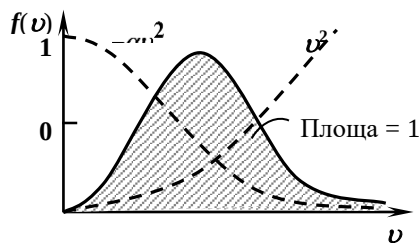
$$f(v) = Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (1.35)$$

де A – множник, який не залежить від v , m – маса молекули, k – стала Больцмана.

Обчислення показують, що $A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$. Тоді

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (1.36)$$

Характерним для функції розподілу Максвелла є те, що в показнику степеня стоїть відношення кінетичної енергії молекул $\frac{mv^2}{2}$ до kT , тобто до величини, яка характеризує середню енергію молекули. Оскільки множник $e^{-\alpha v^2}$ при збільшенні v зменшується швидше, ніж зростає множник v^2 , то функція $f(v)$, починаючись у нулі (через v^2), досягає максимуму і потім асимптотично прямує до нуля (мал. 1.6).



мал. 1.6

Площа, обмежена кривою $f(v)$, відповідно до (1.34) дорівнює одиниці. Як треба було очікувати, конкретний вигляд функції розподілу $f(v)$ залежить від виду газу (маси молекули) і

параметра стану (температури). Важливо звернути увагу, що тиск і об'єм газу на розподіл молекул за швидкостями не впливають.

1.4.3. Швидкості молекул газу

Швидкість, яка відповідає максимальному значенню функції розподілу, буде, очевидно, найімовірнішою. Дійсно, якщо порівняти числа молекул Δn , швидкості яких лежать в межах різним чином вибраних, але рівних за величиною інтервалах Δv , то найбільшим буде Δn , що відповідає інтервалу, розміщеному в області максимуму функції розподілу.

Отже, розв'язавши задачу на знаходження максимуму $f(v)$, знайдемо найімовірнішу швидкість $v_{\text{ш}}$. Продиференціюємо (1.35) по v і прирівняємо одержаний вираз до нуля:

$$\frac{df(v)}{dv} = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0.$$

Значення швидкості $v = 0$ та $v = \infty$ відповідають мінімумам функції $f(v)$.

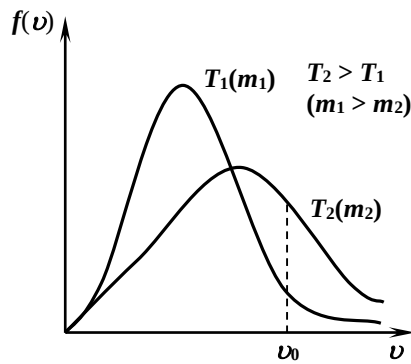
Значення v , яке перетворює в нуль вираз, що стоїть в дужках, і є шукане $v_{\text{ш}}$:

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.37)$$

Підставивши (1.37) у рівняння (1.36), одержимо максимальне значення $f(v)$:

$$f(v_i) = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \sim \sqrt{\frac{m}{T}}. \quad (1.38)$$

Розглянемо як змінюється крива розподілу залежно від температури газу і маси молекули. З (1.37) випливає, що при збільшенні температури (або зменшенні



мал. 1.7

маси молекули) максимум кривої зсувається вправо і стає нижчим (1.38), але площа, охоплена кривою, залишається незмінною (мал. 1.7).

Відносна кількість молекул, швидкості яких перевищують деяке значення v_0 , визначається виразом $\int_{v_0}^{\infty} f(v) dv$.

На графіку (мал. 1.7) цьому інтегралу відповідає частина площі, яка обмежена кривою $f(v)$ і лежить справа від v_0 . Як видно з малюнка, відносне число молекул, що мають швидкості, які перевищують v_0 , суттєво збільшується із зростанням температури.

Знаючи розподіл молекул за швидкостями, можна знайти середнє значення швидкості.

Розіб'ємо вісь швидкостей на малі інтервали Δv_i . Кожному такому інтервалу відповідає кількість молекул $\Delta n_i = n f(v_i) \Delta v_i$.

Суму значень швидкостей усіх n молекул можна подати у вигляді: $\sum v_i \Delta n_i$. Розділивши цю суму на число молекул n , одержуємо вираз для середньої швидкості $\bar{v}$:

$$\bar{v} = \frac{\sum v_i \Delta n_i}{n} = \frac{\sum n f(v_i) \Delta v_i v_i}{n} = \sum v_i f(v_i) \Delta v_i.$$

Перейшовши до інтегрування, знаходимо:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^3 dv =$$

$$= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\alpha^2} = 2\pi \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \quad (1.39)$$

де $\alpha = \frac{m}{2kT}$, $\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^3 dx = \frac{1}{2\alpha^2}$ – інтеграл Пуассона (табличний).

Отже, існує три швидкості, які характеризують рух молекул газу:

$$\begin{aligned} \text{найімовірніша: } v_i &= \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1,41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}; \\ \text{середня (арифметична): } \bar{v} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = 1,60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}; \\ \text{середня квадратична: } \bar{v}_{\text{кв}} &= \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Як бачимо, v_i , $\bar{v}$ і $\bar{v}_{\text{кв}}$ однаково залежать від температури і маси молекул, відрізняючись лише числовим множником.

Доцільно зазначити, що встановлений Максвеллом закон розподілу молекул за швидкостями справедливий:

- тільки для газу, який перебуває в рівноважному стані;
- для будь-якого числа n , якщо тільки це число достатньо велике;
- якщо є суміш газів, що перебувають в рівновазі, то в межах молекул кожного сорту має місце розподіл (1.36) зі своїм значенням m . Важчі молекули будуть рухатися в середньому з меншою швидкістю, ніж легші.

1.5. Барометрична формула. Розподіл Максвелла-Больцмана

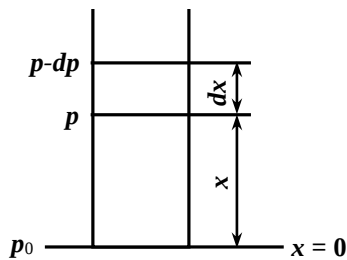
1.5.1. Барометрична формула

Хаотичні молекулярні рухи призводять до рівномірного розподілу частинок газу в об'ємі посудини, тому у кожній одиниці об'єму їх міститься в середньому однакова кількість. У стані рівноваги тиск і температура газу також однакові в усьому об'ємі. Але так буває тільки тоді, коли на молекулу не діють зовнішні сили, бо їхня наявність викликає своєрідну поведінку газів.

Розглянемо газ (повітря), що перебуває під дією сили тяжіння. Коли б не було теплового руху молекул, то всі вони під дією сили тяжіння “впали” б на Землю, і все повітря зібралось б тонким шаром біля поверхні Землі.

А коли б не було сили тяжіння, а існували тільки молекулярні рухи, то молекули розлетілися б по всьому світовому просторі. Атмосфера, повітряна оболонка Землі, завдячує своїм існуванням в її теперішньому вигляді наявністю одночасно і теплового руху молекул, і сили притягання до Землі. При цьому в атмосфері встановлюється певний розподіл молекул залежно від висоти.

Відповідно до цього розподілу молекул встановлюється і певний закон залежності тиску газу від висоти.



мал. 1.8

Тиск повітря на певній висоті (мал. 1.8) дорівнює вазі вертикального стовпа повітря, що є над площею 1 м^2 .

Тоді зміна тиску повітря:

$$dp = -\rho g dx. \quad (1.41)$$

Знак “мінус” вказує на зменшення тиску газу з при збільшенні висоти. З кінетичної теорії відомо, що

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} = \frac{pm}{kT}, \quad (1.42)$$

де m – маса молекули газу.

Взявши до уваги (1.42), рівняння (1.41) перепишеться так:

$$dp = -\frac{mp}{kT} g dx = -\frac{mg}{kT} p dx.$$

Після розділення змінних одержуємо:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dx. \quad (1.43)$$

Якщо прийняти, що $T = \text{const}$, то інтегруючи рівняння (1.43), одержуємо:

$$\ln p = -\frac{mg}{kT} x + \ln C, \quad (1.44)$$

де C – стала інтегрування.

Після потенціювання отримаємо:

$$p = Ce^{-\frac{mg}{kT}x}. \quad (1.45)$$

Стала C визначається з початкових умов: при $x = 0$ тиск $p = p_0$, тоді $C = p_0$.

Отже, залежність тиску повітря від висоти над поверхнею Землі має такий вигляд:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}. \quad (1.46)$$

Або взявши до уваги, що $m = \frac{\mu}{N_A}$, рівняння (1.46) запишеться так:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} x}. \quad (1.47)$$

Рівняння (1.46) або (1.47) називають *барометричною формулою*. Бачимо, що тиск газу зменшується з висотою за експоненціальним законом. Слід пам'ятати також, що рівняння (1.46) одержане при умові $T = \text{const}$, але температура, як відомо, зменшується зі збільшенням висоти.

При виведенні барометричної формули ми також припустили, що прискорення сили земного тяжіння стале, тобто не залежить від висоти x . Таке припущення прийнятне для порівняно невеликих значень x (порядку десятків кілометрів). При значних висотах потрібно брати значення прискорення g :

$$g(R) = \gamma \frac{M}{(R_0 + x)^2}, \quad (1.48)$$

де R_0 – радіус Землі. Тоді

$$p = p_0 e^{-\frac{mgR_0}{kT} \left(1 - \frac{R_0}{R_0 + x}\right)}. \quad (1.49)$$

З цієї формули випливає парадоксальний на перший погляд результат, що навіть на нескінченній віддалі від Землі тиск не дорівнює нулю:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgR_0}{kT}}.$$

Це означає, що атмосфера Землі (й інших планет) мала б простягатися безмежно, і в жодній точці густина газу не дорівнювала б нулю. Але через те, що це фізично неможливо (кількість молекул скінченна, а об'єм Всесвіту – нескінченний), можна припустити, що атмосфера не перебуває у рівноважному стані, який полягає у невпинному розсіюванні атмосферного газу у світовому просторі (але незначна кількість частинок повітря покидає атмосферну оболонку, тому Земля не втрачає атмосфери).

Оскільки тиск газу $p = nkT$, то формула (1.46) також виражає закон зменшення густини молекул з висотою:

$$n = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} x}, \quad (1.50)$$

де n та n_0 – кількість молекул в одиниці об'єму в точках, різниця висот яких дорівнює x .

1.5.2. Закон Больцмана

Виведена раніше барометрична формула (1.47) стосується випадку, коли на газ діє сила тяжіння. Величина mgx у формулі (1.50) є потенціальною енергією молекули на висоті x . Можна говорити, що формула (1.50) визначає число частинок n , енергія яких $U = mgx$, якщо число частинок з нульовою енергією дорівнює n_0 .

Немає жодних підстав вважати, що поведінка газу істотно зміниться, якщо замість сили тяжіння на нього діятиме інша сила, а вираз для енергії виглядатиме інакше.

Якщо газ перебуває у деякому силовому полі і його частинки мають певну потенціальну енергію, то кількість частинок, що мають задану енергію U , визначається формулою:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (1.51)$$

Формула (1.51) називається *формулою Больцмана*. Вона дає можливість визначити ту кількість частинок, які в умовах теплової рівноваги мають енергію U :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (1.52)$$

З формули (1.51) бачимо, що кількість частинок з даною енергією U залежить як від величини цієї енергії, так і від температури.

При даній температурі частина молекул, що мають певну енергію U , залежить від значення цієї енергії і швидко зменшується із збільшенням U . Це означає, що частина молекул з дуже великою енергією завжди мала.

Що нижча температура, то швидше $\frac{n}{n_0}$ зменшується зі збільшенням U :

$$\left. \begin{array}{l} 1) \frac{n}{n_0} = \frac{1}{e^{\frac{U}{kT}}}; U \rightarrow \infty, e^{\frac{U}{kT}} \rightarrow \infty, \frac{n}{n_0} \rightarrow 0. \\ 2) T \rightarrow 0; e^{\frac{U}{kT}} \rightarrow \infty, \frac{n}{n_0} \rightarrow 0. \end{array} \right\} \quad (1.53)$$

1.5.3. Розподіл Максвелла-Больцмана

Розподіли Максвелла і Больцмана можна об'єднати в один закон Максвелла-Больцмана. Згідно з цим законом кількість молекул в одиниці об'єму, швидкості яких лежать між v і $v + dv$, дорівнює:

$$dn = n_0 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U + \frac{mv^2}{2}}{kT}} v^2 dv \approx e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv, \quad (1.54)$$

де $E = U + \frac{mv^2}{2}$ – повна енергія молекули, n_0 – кількість молекул в одиниці об'єму в точці, у якій $U = 0$.

1.6. Середній час і середня довжина вільного пробігу молекул

1.6.1. Зіткнення молекул

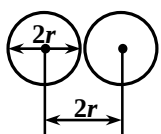
При великій кількості молекул, яка характерна для газу при звичайних тисках, не можна уявити, щоб вони могли весь свій шлях у газі проходити без взаємодії, яка змінює напрям їх руху, тобто без зіткнень між собою.

Зіткнення молекул і є результатом їх взаємодії. Взаємодія молекул призводить до найрізноманітніших результатів (молекули можуть відхилятися від свого прямолінійного руху, розпадатись на прості частинки тощо). Нас цікавитиме лише процес розсіювання молекул.

Зміна напрямку руху молекул спричинена силами їх взаємодії, які стають помітними лише на малих відстанях між ними. Зміну напрямку руху молекули на помітний кут під дією іншої молекули називають зіткненням молекул.

Розглядаючи зіткнення між молекулами, будемо вважати їх твердими пружними кульками.

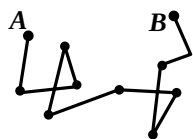
У дійсності ці “кульки” є складними системами заряджених частинок, ядер і електронів, між якими діють сили притягання і відштовхування, що мають



мал. 1.9

складну залежність від відстані між молекулами – “кульками”. Хоча у цьому випадку й не можна говорити про дотикання “поверхонь молекул”, але розміри молекул визначають як відстань між їх центрами при зіткненні (мал. 1.9).

Як і раніше, вважатимемо газ ідеальним, тобто будемо вважати, що за винятком моменту зіткнення молекули не взаємодіють, не зазнають дії жодних сил і рухаються прямолінійно. У моменти зіткнення напрям швидкості молекули змінюється, після чого вона знову рухається прямолінійно.



мал. 1.10

Нехай траєкторією руху молекули в газі є ламана лінія, подібна до зображеної на мал. 1.10. Кожен злам траєкторії вказує на місце зіткнення.

Відстань, яку молекула проходить між двома послідовними зіткненнями, називається довжиною вільного пробігу.

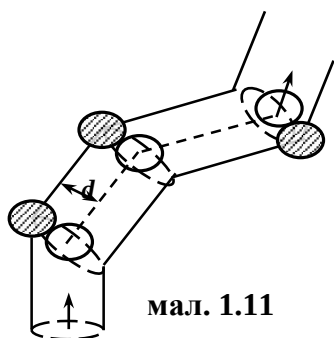
Довжини прямолінійних частин на зигзагоподібному шляху молекули можуть бути різними. Тому нас цікавитиме середня довжина вільного пробігу. Також може бути і різною кількість зіткнень, що їх зазнає молекула за одиницю часу. Тому говорять тільки про середнє значення цієї величини.

Ці дві пов'язані між собою величини – середня довжина вільного пробігу та середня кількість зіткнень за одиницю часу – головні характеристики процесу зіткнень молекул газу.

Мінімальна віддаль між центрами двох молекул при зіткненні називається ефективним діаметром молекули d . Ефективний діаметр дещо зменшується із збільшенням швидкості молекул, тобто з підвищенням температури. Величина $\sigma = \pi d^2$ називається ефективним перерізом молекули.

1.6.2. Середня довжина вільного пробігу молекул

За одну секунду молекула проходить у середньому шлях, який дорівнює середній швидкості $\bar{v}$. Якщо в середньому за 1 с вона зазнає z зіткнень, то середня



мал. 1.11

довжина вільного пробігу буде дорівнювати:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{z}. \quad (1.55)$$

Щоб підрахувати середню кількість зіткнень z , припустимо спочатку, що всі молекули, за винятком однієї, застигли нерухомо на своїх місцях. Прослідкуємо за рухом вибраної нами молекули.

Зіткнувшись з однією з нерухомих молекул, вона полетить прямолінійно доки не зіткнеться з іншою.

Цей співудар відбувається тоді, якщо центр нерухомої молекули перебуватиме біля прямої, вздовж якої летить молекула, на віддалі, меншій за її ефективний діаметр d (мал. 1.11).

У результаті зіткнення молекула змінить напрям руху і деякий час рухатиметься прямолінійно, доки на її шляху знову не трапиться молекула, центр якої перебуватиме в межах циліндра з радіусом основи d .

За одиницю часу (за одну секунду) молекула пройде шлях, що дорівнює $\bar{v}$. Кількість її зіткнень за цей час з нерухомими молекулами дорівнює кількості молекул, центри яких потрапляють всередину циліндра довжиною $\bar{v}$ з радіусом основи d , об'єм якого дорівнює:

$$V = \pi d^2 \bar{v}. \quad (1.56)$$

Отже, середня кількість зіткнень рухомої молекули з нерухомими за сек:

$$z' = \pi d^2 \bar{v} n. \quad (1.57)$$

Насправді, усі молекули рухаються, внаслідок чого кількість співударів визначається середньою швидкістю руху одна відносно іншої.

Як показують результати розрахунків, середня швидкість відносного руху молекул у $\sqrt{2}$ разів більша від швидкості $\bar{v}$ молекул відносно стінок посудини.

Тоді середня кількість зіткнень за 1 с буде дорівнювати

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n. \quad (1.58)$$

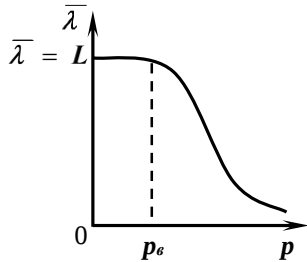
Звідки:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (1.59)$$

Розрахунки показують, що молекули взаємодіють протягом того часу, доки вони розміщені одна від одної на відстані порядку їх діаметра, тобто 10^{-10} м. Решту часу між зіткненнями молекули рухаються вільно. Оскільки при нормальних умовах ($p = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $T = 273$ К) $\bar{\lambda} \sim 10^{-5}$ см, що майже в 1000 разів перевищує розміри молекул, то час перебування молекул під взаємним впливом у стільки ж разів ($\bar{\lambda}/d$) менший від часу їх вільного руху.

Час зіткнення молекул приблизно в 1000 разів менший ніж між зіткненнями. Отже, переважну частину часу молекули рухаються вільно, а зіткнення навіть при атмосферному тиску можна вважати випадковою подією у їх житті.

1.6.3. Залежність довжини вільного пробігу молекул від тиску



мал. 1.12

Як видно з (1.59), $\bar{\lambda}$ обернено пропорційне до кількості молекул в одиниці об'єму:

$$\bar{\lambda} \sim \frac{1}{n} \sim \frac{kT}{p} \quad (p = nkT). \quad (1.60)$$

Якщо тиск зменшується, то середня довжина вільного пробігу $\bar{\lambda}$ збільшується (мал. 1.12). При певному значенні тиску p_0 середня довжина вільного пробігу дорівнює розмірам посудини L , у якій є газ, а при подальшому зменшенні тиску довжина вільного пробігу не змінюється ($\bar{\lambda} = \text{const} = L$).

При подальшому зменшенні тиску обчислення $\bar{\lambda}$ за формулою (1.59) буде неправильним. Коли довжина вільного пробігу дорівнює або перевищує розміри посудини L , зіткнення молекул у газі практично вже не відбуваються, і весь шлях від стінки до стінки молекули проходять, рухаючись прямолінійно.

Область тисків $p < p_0$ називають вакуумом. Поняття вакууму відносне. Що більший розмір посудини, то при менших тисках настає стан вакууму. І навпаки, для газу, який перебуває у пористих тілах з діаметром пор, меншим за 0,1 мкм, вже атмосферний тиск можна вважати вакуумом, оскільки молекули газу будуть проходити крізь пори, вдаряючись об стінки і практично без зіткнень з іншими молекулами.

З формули (1.59) бачимо, що довжина вільного пробігу молекули не повинна залежати від температури, бо при зростанні температури T збільшується і тиск p ($p = nkT$), а $n = \text{const}$. Проте дослід показує, що така залежність існує.

За формулою (1.59), $\bar{\lambda}$ обернено пропорційне до поперечного перерізу молекули. Що більша швидкість молекули, то більшою має бути сила, яка зумовлює її відхилення і, отже, тим меншою буде відстань між молекулами при зіткненні. А це

означає, що при збільшенні швидкості молекул, їх поперечний переріз зменшується. Довжина вільного пробігу молекул з підвищенням температури збільшується.

Питання для самоконтролю

1. Який газ називають ідеальним? Що називають параметрами стану газу? Опишіть основні параметри стану ідеального газу.
2. У яких одиницях вимірюється кількість речовини? Дайте визначення одного моля.
3. Який фізичний зміст має число Авогадро? Запишіть його.
4. Що називають молярною масою речовини? Як вона пов'язана з числом Авогадро?
5. Що таке броунівський рух і яка його причина?
6. Що розуміють під зіткненням молекул?
7. На основі яких міркувань розраховують тиск газу на стінки посудини?
8. Запишіть основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії і поясніть його.
9. Який фізичний зміст середньої квадратичної швидкості?
10. Що беруть за міру температури в молекулярно-кінетичній теорії газів?
11. Який фізичний зміст сталої Больцмана? Запишіть її.
12. Запишіть вираз для середньої кінетичної енергії поступального руху молекул. Поясніть його.
13. Запишіть і сформулюйте дослідні газові закони.
14. Запишіть рівняння стану ідеального газу та поясніть його.
15. Сформулюйте закон Дальтона. Який тиск називають парціальним?
16. Сформулюйте закон Авогадро. На основі яких міркувань його встановлено?
17. Який фізичний зміст газової сталої? Запишіть її.
18. Що довів дослід Штерна щодо руху молекул?
19. Запишіть функцію розподілу Максвелла. Поясніть її фізичний зміст.
20. Як впливає температура на форму кривої функції розподілу Максвелла?
21. Що таке найімовірніша швидкість молекул? Запишіть формулу.

22. Який зміст має середня (арифметична) швидкість молекул? Запишіть її формулу.
23. При яких умовах встановлений Максвеллом закон розподілу молекул за швидкостями є справедливим?
24. Запишіть барометричну формулу та поясніть її. З яких міркувань (припущень) виходили при її виведенні?
25. Запишіть закон Больцмана та поясніть його.
26. Запишіть закон розподілу Максвелла-Больцмана та поясніть його.
27. Що називають середньою довжиною вільного пробігу молекул?
28. Як знайти середню кількість зіткнень молекул за одиницю часу?
29. Запишіть формулу середньої довжини вільного пробігу молекул.
30. Як залежить середня довжина вільного пробігу від температури? Як пояснюється така залежність?
31. Як залежить довжина вільного пробігу від тиску? Що називають вакуумом?
32. Якими приладами одержують вакуум? Від чого залежить максимальний вакуум, якого можна досягти за допомогою дифузійного насоса?
33. Які існують методи вимірювання вакууму?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначте густину аргону за температури 335 К та тиску 2 кПа.
Відповідь: 28,8 г/м³
2. До складу газової суміші входять вуглекислий газ та гелій. Ця суміш міститься у балоні під тиском $P = 2$ МПа. Визначте парціальні тиски вуглекислого газу та гелію, якщо масова частка гелію у суміші 0,4.
Відповідь: 1,76 МПа; 0,24 МПа
3. На якій висоті відносно рівня моря атмосферний тиск зменшиться у 2 рази, якщо температура повітря всюди однакова і дорівнює 273 К? Молярна маса повітря 0.029 кг/моль.
Відповідь: 5,5 км
4. Знайдіть середню довжину вільного пробігу молекул повітря за нормальних умов, якщо ефективний діаметр молекул повітря 0.3 нм.
Відповідь: 66 нм

ЛЕКЦІЯ № 2.

ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ

План

- 2.1. Явища переносу в газах. В'язкість газів.
- 2.2. Теплопровідність.
- 2.3. Дифузія.
- 2.4. Властивості розріджених газів.

2.1. Явища переносу в газах. В'язкість газів

Рухаючись хаотично, молекули переходять з одних точок простору в інші, переносючи властиву їм масу, енергію та імпульс (кількість руху). Це призводить до виникнення процесів, які мають загальну назву явища переносу.

До явищ переносу належать:

- внутрішнє тертя (зумовлене перенесенням імпульсу);
- теплопровідність (зумовлена перенесенням енергії);
- дифузія (зумовлена перенесенням маси).

В'язкість газів (а також і рідин) – це властивість, завдяки якій вирівнюються швидкості руху різних шарів газу. В'язкість призводить до того, що будь-який шар газу, який рухається відносно сусіднього, зазнає дії певної сили. Цією силою є сила тертя між шарами газу, які рухаються з різними швидкостями. Звідси і походить назва – внутрішнє тертя.

Якщо газ нерівномірно нагрітий, тобто температура однієї його частини вища або нижча, ніж іншої, то має місце вирівнювання температури: гарячіша частина охолоджується, тоді як холодніша – нагрівається. Це пов'язано з потоком тепла від гарячої області газу до холодної. Явище виникнення потоку тепла в газі (або в будь-якій іншій речовині) називається *теплопровідністю*.

Дифузією називається явище, коли дві або кілька речовин, стикаючись (змішуючись), проникають одна в одну. Процес дифузії полягає в тому, що

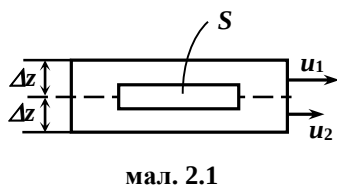
кожна з компонент суміші переходить з тих частин об'єму газу, де її концентрація більша, у напрямі зменшення концентрації.

Якщо швидкість u в потоці газу змінюється від шару до шару, то на границі між двома сусідніми шарами діє сила внутрішнього тертя, величина якої визначається емпіричною формулою, установленною Ньютоном (закон Ньютона):

$$F = \eta \frac{du}{dz} S, \quad (2.1)$$

де η – коефіцієнт в'язкості, $\frac{du}{dz}$ – градієнт швидкості, S – площа шару.

Градієнтом швидкості називається величина, яка показує як швидко змінюється швидкість руху газу u в напрямі z , перпендикулярному до поверхні S , яка розділяє ці шари.



Щоб зрозуміти походження сили тертя, розглянемо два сусідніх шари газу деякої товщини Δz (мал. 2.1). Нехай ці шари газу мають різні швидкості u_1 та u_2 .

Кожна молекула газу бере участь (одночасно) у двох рухах: хаотичному тепловому, середня швидкість якого дорівнює

$\bar{v}$ (середня арифметична швидкість), і у впорядкованому русі з швидкістю u , яка переважно є значно меншою, ніж $\bar{v}$ (наприклад, $\bar{v} \approx 10^3$ м/с, а швидкість вітру при урагані $\sim 10^2$ м/с).

Нехай у деякий момент часу шари мають імпульси p_1 та p_2 . Ці імпульси не можуть залишитися незмінними, бо внаслідок теплового руху відбувається неперервний перехід молекул з одного шару в інший. За час Δt через поверхню S перейде в обидвох напрямках однакова кількість молекул, що дорівнює

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \bar{v} S \Delta t. \quad (2.2)$$

Потрапивши в інший шар, молекула зазнає співударів з молекулами цього шару, у результаті чого вона або віддає надлишок свого імпульсу іншим молекулам, або збільшує його за рахунок інших молекул. Тому імпульс шару, що рухається швидше, зменшується, а того, що рухається повільно – зростає.

Нехай з першого шару молекулами виноситься за час Δt імпульс:

$$\Delta p_1' = \Delta N m u_1, \quad (2.3)$$

де ΔN визначається формулою (2.2).

Одночасно в цей шар вноситься імпульс:

$$\Delta p_1'' = \Delta N m u_2. \quad (2.4)$$

Отже, за час Δt імпульс першого шару одержує приріст:

$$\Delta p_1 = \Delta p_2'' - \Delta p_1' = \Delta N m (u_2 - u_1) = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_2 - u_1) S \Delta t. \quad (2.5)$$

Міркуючи аналогічно, знайдемо, що імпульс другого шару одержить при цьому приріст:

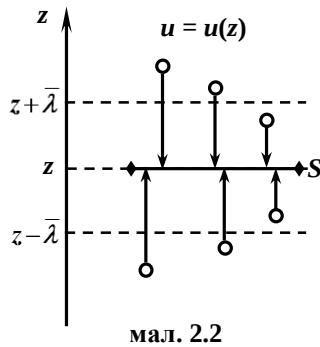
$$\Delta p_2 = -\Delta p_1. \quad (2.6)$$

Використовуючи другий закон Ньютона, можна стверджувати, що на поверхні S на перший шар діє сила:

$$F_1 = \frac{\Delta p_1}{\Delta t} = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_2 - u_1) S, \quad (2.7)$$

а на другий шар:

$$F_2 = -F_1 = \frac{\Delta p_1}{\Delta t} = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_1 - u_2) S. \quad (2.8)$$



Щоб одержати кінцеву формулу для сили тертя, слід врахувати, що швидкість u не може змінюватися стрибком на межі двох шарів. Вона змінюється безперервно в напрямі z , перпендикулярному до шарів ($u = u(z)$, мал. 2.2).

Кожна молекула, що пролітає через поверхню (площадку) S , переносить імпульс, який залежить від значення швидкості u в тому місці, де відбулося останнє зіткнення молекули. Тому через поверхню S будуть пролітати молекули, які зазнали зіткнень на різних відстанях від площадки S .

У середньому останнє зіткнення відбувається на віддалі від S , що дорівнює середній довжині вільного пробігу $\bar{\lambda}$. Тому молекулам, що пролітають через поверхню S у напрямі “згори вниз” треба приписати значення швидкості з координатою $z + \bar{\lambda}$, а “знизу вгору” – з координатою $z - \bar{\lambda}$.

Оскільки, $\bar{\lambda}$ дуже мала величина, то ці швидкості можна записати так:

$$\left. \begin{aligned} u(z + \bar{\lambda}) &= u(z) + \frac{\Delta u}{\Delta z} \bar{\lambda} \\ u(z - \bar{\lambda}) &= u(z) - \frac{\Delta u}{\Delta z} \bar{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (2.9)$$

де $u(z)$ – швидкість газу в тому місці, де ми уявно розмістили поверхню розділу (площадку) S .

Підставивши (2.9) у рівняння (2.7), одержимо, що сила тертя дорівнює

$$F = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} 2 \bar{\lambda} \right) S. \quad (2.10)$$

Але $m n = \rho$ (густина газу), тоді

$$F = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} \frac{\Delta u}{\Delta z} S. \quad (2.11)$$

Порівнюючи рівняння (2.11) та (2.1), одержуємо, що

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v}. \quad (2.12)$$

Проаналізуємо рівняння (2.12). Взявши до уваги, що $\rho = m n$, $\bar{v} \approx \sqrt{\frac{T}{m}}$ і $\bar{\lambda} \approx \frac{1}{n d^2}$, одержуємо:

$$\eta \approx m n \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n d^2} \approx \frac{\sqrt{m T}}{\sigma}. \quad (2.13)$$

Отже, можна зробити такі висновки:

1. Коефіцієнт в'язкості η не залежить від концентрації молекул n , а, відповідно, і від тиску ($p = n k T$). Це пояснюється тим, що при зменшенні тиску зменшується кількість молекул n , які беруть участь у перенесенні імпульсу. Але одночасно збільшується середня довжина вільного пробігу $\bar{\lambda}$, а отже і різниця імпульсів, які переносяться однією молекулою у протилежних напрямках (збільшується $u_2 - u_1$). У результаті одержуємо, що сумарний імпульс, який переноситься молекулами при даному градієнті швидкості $\frac{\Delta u}{\Delta z}$, не залежить від тиску (концентрації молекул n).

Це справедливо лише до того часу, доки $\bar{\lambda}$ залишається малим порівняно з розмірами посудини, в якій тече газ. Якщо ця умова порушується, то в'язкість газу все більше починає залежати від тиску, зменшуючись з його пониженням. Коли $\bar{\lambda}$ стає співрозмірним із розмірами посудини, то вільний пробіг молекул визначатиметься розмірами посудини і $\bar{\lambda}$ не буде залежати від тиску. Число ж

молекул в одиниці об'єму n при зменшенні тиску продовжує зменшуватися, внаслідок чого зменшується і коефіцієнт внутрішнього тертя η .

2. Відповідно до (2.13), коефіцієнт внутрішнього тертя η повинен збільшуватися зі збільшенням температури пропорційно до $\sqrt{T}$. Якщо б η змінювалося пропорційно до $\sqrt{T}$, відношення $\frac{\eta}{\sqrt{T}} \sim \frac{\sqrt{m}}{\sigma}$ повинно б залишатися постійним. Насправді, це відношення дещо збільшується із збільшенням T , і відповідно η зростає дещо швидше, ніж $\sqrt{T}$. Причиною цього є залежність середньої довжини вільного пробігу від температури.

2.2. Теплопровідність

Дослідним шляхом встановлено, що у випадку, коли в довільному середовищі вздовж деякого напрямку z температура змінюється, то вздовж цього напрямку встановлюється потік тепла, величина якого визначається формулою (закон Фур'є):

$$Q = -k \frac{dT}{dz} S \Delta t, \quad (2.14)$$

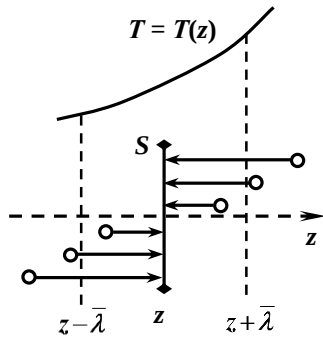
де Q – кількість теплоти, що протікає за час Δt через площадку S , яка розміщена перпендикулярно до осі z ; $\frac{dT}{dz}$ – градієнт температури; k – коефіцієнт теплопровідності, який залежить від властивостей середовища.

Знак “–” у формулі (2.14) відображає ту обставину, що напрямок, у якому збільшується температура T , і напрямок, у якому тече тепло, протилежні: тепло тече в напрямку зменшення температури.

Обчислимо потік теплоти у газі, опираючись на молекулярно-кінетичні уявлення.

Якщо температура газу в різних точках простору різна, то і середня енергія його молекул у цих точках різна. Переходячи з одних місць в інші внаслідок теплового руху, молекули переносять одержану ними енергію. Це перенесення енергії і зумовлює процес теплопровідності в газах.

Розглянемо газ, в якому температура змінюється за певним законом вздовж напрямку z (мал. 2.3).



мал. 2.3

Нехай площадка S перпендикулярна до напрямку z . Через неї в обидвох напрямках за одиницю часу буде проходити кількість молекул:

$$N = \frac{1}{6} n \bar{v} S. \quad (2.15)$$

Кожна молекула несе з собою енергію, яка відповідає температурі в місці, де відбулося останнє зіткнення цієї молекули з іншою. Міркуючи аналогічно, як і при обчисленні коефіцієнта внутрішнього тертя η , молекулам, що летять зліва направо, слід приписати середню енергію, яка відповідає температурі T_1 в площині $z - \bar{\lambda}$. А молекулам, що летять в протилежному напрямку – енергію, яка відповідає температурі T_2 у площині $z + \bar{\lambda}$. Позначивши середні значення енергії молекул, що відповідають цим температурам через $\bar{\epsilon}_1$ і $\bar{\epsilon}_2$, кількість енергії, яка переноситься молекулами за секунду через площадку S в додатньому напрямі осі z , можна записати так:

$$q = N(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2) = \frac{1}{6} n \bar{v} S \left(\frac{i}{2} k T_1 - \frac{i}{2} k T_2 \right) = \frac{1}{6} n \bar{v} S \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) \quad (2.16)$$

Вважаючи, що $\bar{\lambda}$ дуже мале, можна записати:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T - \frac{\Delta T}{\Delta z} \bar{\lambda} \\ T_2 &= T + \frac{\Delta T}{\Delta z} \bar{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

де T – температура в тому місці, де розміщена площадка S .

Тоді кількість теплоти, що переноситься через площадку S за час t , буде дорівнювати:

$$Q = -\frac{1}{6} n \bar{v} S t \frac{i}{2} k \frac{\Delta T}{\Delta z} 2 \bar{\lambda}. \quad (2.18)$$

Взявши до уваги масу молекули m і число Авогадро, рівняння (2.18) переписеться так:

$$Q = -\frac{1}{6} m n \bar{v} S t \frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} \frac{\Delta T}{\Delta z} 2 \bar{\lambda}, \quad (2.19)$$

Але $mn = \rho$, $\frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} = \frac{1}{\mu} \frac{i}{2} R = \frac{1}{\mu} C_V = c_V$ – питома теплоємність газу при постійному об'ємі. Тоді

$$Q = -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V\frac{\Delta T}{\Delta z}St. \quad (2.20)$$

Порівнюючи рівняння (2.14) та (2.20), можна зробити висновок, що

$$k = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V, \quad (2.21)$$

$$\text{або } k = \eta c_V. \quad (2.22)$$

З'ясуємо залежність k від величин, які характеризують молекулу, і від параметрів газу. Оскільки $k \sim \eta c_V$, а $\eta \rightarrow \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}$, $c_V = \frac{1}{\mu}C_V = \frac{1}{mN_A}\frac{i}{2}R \sim \frac{i}{m}$, то одержуємо:

$$k \approx \frac{i}{\sigma\sqrt{m}}\sqrt{T}. \quad (2.23)$$

Отже:

- коефіцієнт теплопровідності k обернено пропорційний до $\sqrt{m}$ ($\eta \sim \sqrt{m}$);
- коефіцієнт теплопровідності k залежить від числа ступенів вільності молекули i ;
- залежність від тиску і температури у k така ж сама, як і у коефіцієнта внутрішнього тертя.

2.3. Дифузія

Розглянемо газову суміш, яка складається з декількох компонент, тобто з молекул декількох сортів. Кількість молекул i -ої компоненти в одиниці об'єму позначимо через n_i . Тоді повна кількість молекул в одиниці об'єму буде дорівнювати:

$$n = \sum_i n_i. \quad (2.24)$$

Відносною концентрацією i -ої компоненти в суміші називається безрозмірна величина:

$$c'_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (2.25)$$

Очевидно, що сума всіх відносних концентрацій компонентів суміші дорівнює одиниці:

$$\sum_i c'_i = \sum_i \frac{n_i}{n} = 1. \quad (2.26)$$

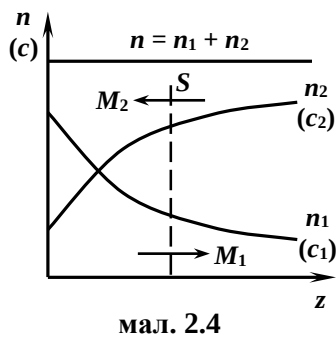
Абсолютною концентрацією довільної компоненти називається маса молекул даного сорту, що міститься в одиниці об'єму. Якщо маса молекул i -ої компоненти m_i , то абсолютна концентрація буде дорівнювати:

$$c_i = n_i m_i. \quad (2.27)$$

Тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків окремих компонентів і визначається повним числом молекул в одиниці об'єму (закон Дальтона):

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i kT = nkT. \quad (2.28)$$

Якщо концентрація компонентів газу в різних точках простору є неоднакова, то внаслідок теплового руху молекул буде відбуватися процес вирівнювання концентрацій, який супроводжується перенесенням маси i -ої компоненти в напрямі зменшення її концентрації. Цей процес одержав назву дифузії.



Нехай маємо двокомпонентну газову суміш. Вважатимемо, що в деякому об'ємі підтримується сталим в часі градієнт концентрації обидвох компонент вздовж напрямку z . Тиск в усьому об'ємі однаковий. Відповідно, сума $n_1 + n_2$ в кожному перерізі буде однакова (мал. 2.4). Тоді через перпендикулярну до z площадку S встановлюється переважаючий потік молекул першого сорту зліва направо, який будемо характеризувати величиною маси M_1 , що переноситься через площадку S за одну секунду. Дослідним шляхом встановлено, що ця величина визначається так (закон Фіка):

$$M_1 = -D \frac{dc_1}{dz} S, \quad (2.29)$$

де D — коефіцієнт дифузії, $\frac{dc_1}{dz}$ — градієнт абсолютної концентрації.

Маса, що переноситься через площадку S за час t :

$$M_1 t = -D \frac{dc_1}{dz} S t. \quad (2.30)$$

Одночасно буде існувати зустрічний потік молекул другого сорту, який визначається виразом:

$$M_2 t = -D \frac{dc_2}{dz} S t. \quad (2.31)$$

Знак “–” показує, що маса переноситься у напрямку зменшення концентрації даної компоненти.

Одержимо рівняння дифузії, опираючись на молекулярно-кінетичні уявлення. Нехай $m_1 = m_2 = m$ і $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$. У цьому випадку молекулам обидвох компонент можна приписати однакову середню швидкість теплового руху $\bar{v}$, а середню довжину вільного пробігу обчислити за формулою:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma \cdot n}, n = n_1 + n_2.$$

Нехай зміна концентрації першої компоненти вздовж осі z задається функцією $c_1 = c_1(z)$ (мал. 2.4). Кожна молекула, яка пролітає через площадку S , переносить властиву їй масу m . Позначимо кількість молекул першої компоненти, які пролітають за одну секунду через площадку S в напрямку z через N'_1 , а таку ж кількість для напрямку, протилежного до z – через N''_1 . Тоді маса першої компоненти, яка переноситься в напрямку z за одну секунду:

$$M_1 = (N'_1 - N''_1)m. \quad (2.32)$$

Як і у попередніх випадках, будемо вважати, що молекули, які пролітають через площадку S , прилітають до неї з перерізів, розміщених від неї на відстані $\bar{\lambda}$. Тоді кількість молекул, які пролітають через площадку S в напрямку z , буде залежати від кількості молекул в одиниці об'єму n'_1 , що відповідає перерізу з координатою $z - \bar{\lambda}$, а кількість молекул, які летять у протилежному напрямку – від значення n''_1 , що відповідає перерізу з координатою $z + \bar{\lambda}$. Тобто, числа N'_1 і N''_1 визначаються виразами:

$$N'_1 = \frac{1}{6} \left(n_1 + \frac{\Delta n_1}{\Delta z} \bar{\lambda} \right) \bar{v} S \text{ і } N''_1 = \frac{1}{6} \left(n_1 - \frac{\Delta n_1}{\Delta z} \bar{\lambda} \right) \bar{v} S. \quad (2.33)$$

Підставивши (2.33) у рівняння (2.32), одержуємо:

$$M_1 = -\frac{1}{6} \bar{v} S \frac{\Delta n_1}{\Delta z} 2\bar{\lambda} m. \quad (2.34)$$

Оскільки $m = \text{const}$, то $m \frac{\Delta n_1}{\Delta z} = \frac{\Delta}{\Delta z} (m n_1) = \frac{\Delta c_1}{\Delta z}$ і

$$M_1 = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \frac{\Delta c_1}{\Delta z} S. \quad (2.35)$$

Порівнявши рівняння (2.29) та (2.35), можна зробити висновок, що

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \text{ або } \eta = \rho D. \quad (2.36)$$

Підставимо у формулу (2.36) вирази для $\bar{v}$ і $\bar{\lambda}$, тоді

$$D = \frac{1}{n\sigma\sqrt{m}}\sqrt{T}. \quad (2.37)$$

Отже:

- на відміну від коефіцієнтів внутрішнього тертя η і теплопровідності k коефіцієнт дифузії D є обернено пропорційний до кількості молекул в одиниці об'єму, а відповідно, і до тиску p ($D \sim \frac{1}{p}$);
- залежність від температури коефіцієнта дифузії D така ж, як і у коефіцієнтів внутрішнього тертя η і теплопровідності k .

Для суміші молекул різної маси і перерізу відповідний розрахунок дає наступний вираз для коефіцієнта дифузії:

$$D = B \sqrt{\frac{T}{m' d_{12}^2 \cdot n}}, \quad (2.38)$$

де B – числовий коефіцієнт, $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (зведена маса молекули), $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ – півсума ефективних діаметрів.

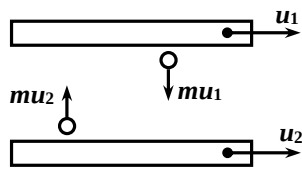
2.4. Властивості розріджених газів

Якщо середня довжина вільного пробігу молекул $\bar{\lambda}$ перевищує лінійні розміри посудини, то говорять, що в цій посудині досягнуто вакууму. У цьому випадку газ називають ультрарозрідженим (при тиску в 10^{-6} мм рт. ст. в 1 м^3 є приблизно 10^{16} молекул).

Ультрарозріджені гази мають цілу низку особливостей, якими вони відрізняються від газів, що перебувають під тиском $p = p_v$. В умовах вакууму не можна говорити про тиск однієї частини газу на іншу. При звичайних умовах молекули газу часто взаємодіють. Тому по будь-якій поверхні, якою можна уявно розділити газ на дві частини, буде відбуватися обмін імпульсами між молекулами, і, відповідно, одна частина газу буде діяти по поверхні розділу на іншу з тиском p . У вакуумі ж молекули обмінюються імпульсом тільки зі стінками посудини, тому тут має зміст лише поняття тиску на стінки посудини.

1) *Внутрішнє тертя* в ультрарозрідженому газі також відсутнє. Але тіло, яке рухається у такому газі, буде зазнавати дії сили тертя. Ця сила виникає

тому, що молекули, вдаряючись об це тіло, будуть змінювати його імпульс. Розглянемо це детальніше.



мал. 2.5

Нехай в ультрарозрідженому газі рухаються паралельно одна до одної дві пластинки зі швидкостями u_1 та u_2 (мал. 2.5).

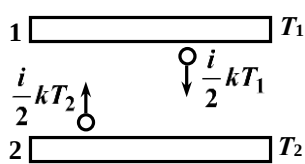
Взаємодія між молекулою і пластинкою у момент удару призводить до того, що молекула, відскочивши від пластинки, отримує додаткову до теплової швидкості складову, яка за величиною і напрямком дорівнює швидкості пластинки.

На одиницю поверхні верхньої пластинки за одну секунду буде потрапляти $\frac{1}{6}n\bar{v}$ молекул, які мають складову швидкості u_2 , одержану при попередній взаємодії з нижньою пластинкою. Кожна з цих молекул несе складову імпульсу mu_2 . Відбившись від верхньої пластинки, молекули мають складову імпульсу, що дорівнює mu_1 . Зміна імпульсу за одиницю часу, віднесена до одиниці поверхні пластинки, дорівнює $\frac{1}{6}n\bar{v}t(u_1 - u_2)$, але ця зміна дорівнює силі, яка діє на одиницю поверхні нижньої пластинки:

$$F = \frac{1}{6}\rho\bar{v}(u_1 - u_2), \quad (2.39)$$

де $\rho = nm$.

Така ж за величиною, але протилежно направлена сила діє на одиницю поверхні нижньої пластинки.



мал. 2.6

Коефіцієнт пропорційності між силою тертя і різницею швидкостей пластинок називають коефіцієнтом тертя ($F = m \frac{dv}{dt}$; $F = \eta \frac{dv}{dx} S$). Цей коефіцієнт тертя дорівнює $\frac{1}{6}\rho\bar{v}$, тобто пропорційний

густині газу, а, відповідно, і тиску газу на пластинку та стінки посудини ($\rho = \frac{p\mu}{RT}$, $\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$).

2) Теплопровідність в умовах вакууму.

Розглянемо дві пластинки з температурами T_1 і T_2 , між якими є ультрарозріджений газ (мал. 2.6). Якщо б взаємодія молекули з твердою

поверхнею тіла була абсолютно пружною, то молекули після взаємодії з пластинкою мали б таку саму за величиною швидкість (енергію), яку вони мали до удару з нею.

Через це молекули не могли б переносити енергію від пластинки до пластинки. Однак такий висновок не відповідає результатам досліду. Взаємодія між стінкою і молекулою має непружний характер. Ця взаємодія виглядає так: досягнувши стінки, молекула ніби прилипає до неї на короткий час, після чого покидає її в цілком довільному напрямку зі швидкістю, величина якої в середньому відповідає температурі стінки.

Кожна з $\frac{1}{6}n\bar{v}S$ молекул, які взаємодіють за одну секунду з верхньою пластинкою, приносить з собою енергію $\frac{i}{2}kT_2$ і виносить (забирає) енергію $\frac{i}{2}kT_1$. Відповідно, кожна зустріч молекули з пластинкою призводить до втрати енергії пластинкою $\frac{i}{2}k(T_1 - T_2)$. Таку ж кількість енергії одержує друга пластинка. Отже, кількість енергії, що переноситься молекулами за секунду від пластинки до пластинки, дорівнює:

$$q = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{i}{2}k(T_1 - T_2)S. \quad (2.40)$$

Помножимо і поділимо праву частину виразу (2.40) на mN_A , тоді

$$q = \frac{1}{6}\rho\bar{v}c_V(T_1 - T_2)S. \quad (2.41)$$

Коефіцієнт теплопровідності $(\frac{1}{6}\rho\bar{v}c_V)$ ультрарозрідженого газу пропорційний до тиску, водночас теплопровідність газу при звичайних умовах від тиску не залежить.

Питання для самоконтролю

1. Які явища переносу розглядаються у молекулярній фізиці?
2. Коли має місце внутрішнє тертя? Запишіть закон Ньютона та поясніть його.
3. Чому між рухомими шарами газу (з різними швидкостями) виникає сила внутрішнього тертя?

4. Наведіть послідовність математичних операцій і фізичних міркувань, які потрібно виконати та обґрунтувати, щоб отримати формулу коефіцієнта внутрішнього тертя ($\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$).
5. Чому коефіцієнт внутрішнього тертя не залежить від тиску газу?
6. Як залежить коефіцієнт внутрішнього тертя від температури? Чому?
7. Запишіть закон Фур'є та поясніть, яке явище він описує.
8. Обґрунтуйте послідовність математичних операцій, які потрібно виконати, щоб одержати вираз для коефіцієнта теплопровідності газів ($\frac{1}{3} \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$).
9. Від яких параметрів залежить коефіцієнт теплопровідності газів?
10. Запишіть закон Фіка та поясніть, яке явище він описує.
11. Виведіть формулу коефіцієнта дифузії та поясніть її.
12. Від яких параметрів залежить коефіцієнт дифузії газів? Як залежить коефіцієнт дифузії від температури?
13. Які гази називають розрідженими?
14. Виведіть формулу коефіцієнта внутрішнього тертя для розріджених газів. Від яких параметрів у цьому випадку залежить коефіцієнт внутрішнього тертя?
15. Виведіть формулу коефіцієнта теплопровідності розріджених газів. Від яких параметрів у цьому випадку залежить коефіцієнт теплопровідності?

ЛЕКЦІЯ № 3.

ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ

План

3.1. Внутрішня енергія термодинамічної системи. Кількість теплоти. Макроскопічна робота.

3.2. Перше начало термодинаміки.

3.3. Теплоємність ідеальних газів.

3.4. Ізопроееси. Робота, виконувана газом в ізопроеесах.

3.5. Адіабатний процес. Робота при адіабатному розширенні газу.

3.6. Оборотні та необоротні процеси.

3.1. Внутрішня енергія термодинамічної системи. Кількість теплоти. Макроскопічна робота

3.1.1. Стан системи. Рівноважні і нерівноважні стани системи

Повна механічна енергія тіла складається з кінетичної енергії макроскопічного руху і потенціальної енергії макроскопічних тіл у зовнішніх силових полях. У механіці доводиться, що для ізольованої системи повна механічна енергія зберігається. Але це має місце тільки тоді, коли всі діючі на тіло сили є консервативними. При наявності дисипативних (неконсервативних) сил, сил тертя, механічна енергія замкнутої системи зменшується.

Досліди показують, що робота дисипативних сил завжди супроводжується виділенням тепла. Доведено, що принцип збереження енергії є справедливим і при наявності дисипативних сил, якщо тільки розширити поняття енергії, ввівши її нову форму, а саме внутрішню енергію. Це було зроблено Р. Майєром (1814–1878), Джоулем (1818–1889), Гельмгольцом (1821–1894) та іншими вченими, з іменами яких пов'язують відкриття принципу збереження енергії в його загально-фізичному розумінні.

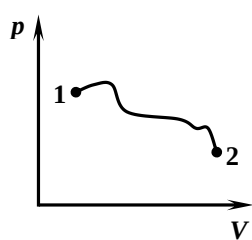
Макроскопічна (класична) механіка враховує не всі рухи та силові взаємодії. З її поля зору випадає внутрішній рух атомів та молекул, а також сили взаємодії між ними.

Будь-яке тіло з атомістичної точки зору є консервативною системою величезної кількості частинок, атомів і молекул (у світі атомів і молекул дисипативних сил не існує: усі сили консервативні). Для такої системи механічний закон збереження енергії буде справедливим тільки при обов'язковій умові, коли до енергії макроскопічного руху додати енергію безладного атомно-молекулярного руху. Цей останній рух і є теплотою.

Як показано вище, будь-яка система може перебувати у різних станах, які відрізняються температурою, тиском, об'ємом тощо. Величини, які характеризують стан системи, називають параметрами стану.

Не завжди певний параметр має конкретне значення. Якщо, наприклад, температура у різних точках системи неоднакова, то такій системі (газу) неможна приписати певного значення параметра T . Такий стан системи називають нерівноважним.

Рівноважним станом системи називається такий стан, при якому всі параметри системи мають певні значення, які є постійними як завгодно довго при незмінних зовнішніх умовах.



мал. 3.1

Якщо по координатних осях відкладати значення двох довільних параметрів (мал. 3.1), то будь-який рівноважний стан системи можна показати точкою на цьому графіку (точки 1, 2).

Нерівноважні стани не можна позначати таким способом, тому що хоча б один з параметрів не буде мати певного визначеного значення у такому стані.

У теоретичних методах термодинаміки широко використовують так звані квазістатичні або квазірівноважні процеси, тобто ідеалізовані процеси, які складаються зі станів рівноваги, що безперервно йдуть одним за одним. Будь-який процес, тобто перехід системи з одного стану в інший, пов'язаний з порушенням рівноваги системи. Отже, при протіканні в системі будь-якого

процесу вона переходить через послідовність рівноважних станів. Рівноважним може бути тільки нескінченно повільний процес. Тому строго рівноважні процеси ніколи не реалізуються у природі (тобто вони є абстракцією).

Поняття рівноважного стану і рівноважного процесу відіграють велику роль у термодинаміці. Усі кількісні висновки термодинаміки строго стосуються тільки рівноважних процесів.

3.1.2. Внутрішня енергія термодинамічної системи

Відомо, що середня енергія поступального руху молекули ідеального газу визначається рівнянням:

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (3.1)$$

Цей вираз справедливий для молекул-точок. Таке уявлення про газ можна застосувати для одноатомних газів. Але коли молекула має складнішу будову (складається з двох і більше атомів), то вона може мати й інші види руху – обертний та коливальний, з якими також пов'язана деяка енергія.

Розглянемо деякий одноатомний газ і знайдемо енергію усіх атомів, що містяться в одному молі газу:

$$U = N_A \frac{m\bar{v}^2}{2} = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT. \quad (3.2)$$

Цю енергію називають внутрішньою енергією ідеального газу. Як бачимо з рівняння (3.2), внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури T і не залежить ні від тиску, ні від об'єму газу.

Із (3.2) бачимо, що для зміни температури газу потрібно змінити його внутрішню енергію. Але зміна енергії, як це відомо з механіки, пов'язана з виконанням роботи: енергія тіла змінюється, якщо тіло виконує роботу або над тілом виконується робота і ця зміна енергії дорівнює виконаній роботі.

З цього начебто випливає, що змінити температуру газу або будь-якого тіла можна тільки завдяки механічній роботі: для нагрівання тіла над ним слід виконати роботу, а для охолодження – потрібно, щоб тіло виконало роботу.

У термодинаміці зміну енергії системи розглядають як результат виконання роботи системою (або над системою) і підведення до системи теплоти (або відведення від неї теплоти).

Будемо розглядати властивості таких систем, які зазнають з боку навколишніх тіл лише механічних дій (тиску). Для них можлива лише робота розширення або стиску (усі інші види роботи вважаються дуже малими – робота перемагнічення, зміни діелектричної поляризації).

Якщо система перебуває у відносному спокої, то її енергію можна змінити, або надавши їй теплоти, або виконавши над нею роботу. При наданні тілу (системі) енергії змінюється його стан, що визначається параметрами T і V .

Відповідно можна стверджувати, що при термодинамічних (макроскопічних) змінах нерухомого тіла змінюється та частина його енергії, яка функціонально пов'язана з параметрами T і V :

$$W = \text{const} + U(T, V), \quad (3.3)$$

де $U(T, V)$ – так звана внутрішня енергія (вона є тією частиною повної енергії тіла, яка змінюється у теплових процесах). Отже, внутрішня енергія є функцією стану (функцією її параметрів T і V).

Для аналізу особливостей протікання процесу його розбивають на ряд елементарних процесів, у кожному з яких зміна енергії буде нескінченно малою величиною dU . Тоді повна зміна внутрішньої енергії у цьому процесі визначається інтегралом:

$$U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1. \quad (3.4)$$

Внутрішня енергія є функцією стану $U = U(T, V)$, величина dU є повним диференціалом цієї функції. І тому згідно з (3.4), скінченні зміни внутрішньої енергії системи не залежать від шляху процесу і визначаються значеннями енергії на початку та в кінці цього процесу.

3.1.3. Кількість теплоти

Відомо, що газ, як і будь-яке інше тіло, можна нагрівати або охолоджувати і іншим способом, при якому робота, на перший погляд, не відіграє жодної ролі. Цей спосіб полягає в тому, що даному тілу забезпечують контакт з іншим з іншою температурою. Такого ж самого результату можна досягти, коли два тіла різної температури нагріваються шляхом випромінювання.

Однак з формули (3.2) бачимо, що зміна температури газу завжди пов'язана зі зміною енергії. Якщо така зміна має місце в результаті затраченої роботи, то причина зміни зрозуміла, оскільки робота – це і є зміна енергії. Отже, і при “контактному” способі також підводиться (при нагріванні) або забирається (при охолодженні) енергія.

Механізм передачі енергії у “контактному” способі полягає у тому, що частинки тіл, які перебувають в контакті, при взаємних зіткненнях обмінюються енергією: частинки гарячішого тіла втрачають енергію, передаючи її частинкам холоднішого.

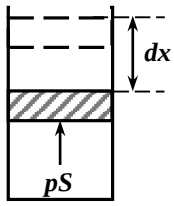
Процес обміну внутрішніми енергіями тіл, що перебувають у контакті, який не супроводжується виконанням макроскопічної роботи, називається теплообміном.

Енергія, передана тілу навколишнім середовищем у результаті теплообміну, називається кількістю теплоти.

Отже, кількістю теплоти є енергія, яка передається від одного тіла до іншого при їх контакті (безпосередньо чи через третє тіло) або шляхом випромінювання.

По суті, при передачі теплоти ми також маємо справу з роботою, але роботу тут виконують не макроскопічні тіла, а мікроскопічні. Вона є мікроскопічною роботою, тобто складається з робіт, виконаних молекулярними силами, з якими на молекули й атоми тіла діють молекули й атоми оточуючого середовища. Так, при контакті тіла з гарячим газом передача енергії від газу до тіла здійснюється через зіткнення молекул газу з молекулами тіла.

3.1.4. Макроскопічна робота



Розглянемо газ, що перебуває у циліндрі під поршнем (мал. 3.2). Обчислимо нескінченно малу або елементарну роботу δA , яку здійснює газ при нескінченно малому квазірівноважному розширенні, при якому його об'єм збільшується на dV .

мал. 3.2

Сила тиску газу на поршень дорівнює $F = pS$, де S – площа поршня. Якщо поршень переміститься на відстань dx , то газ виконає роботу:

$$\delta A = F dx = pS dx = p dV, \quad (3.5)$$

де $dV = S dx$.

Вираз (3.5) справедливий і в загальному випадку квазірівноважної зміни об'єму будь-якого тіла, яке перебуває під дією сталого зовнішнього тиску.

Щоб від елементарної роботи δA перейти до роботи для скінченного процесу, потрібно обчислити інтеграл:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.6)$$

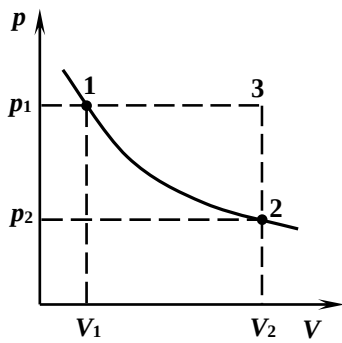
Таке обчислення можливе тільки тоді, коли тиск є певною функцією об'єму V . Згідно з рівнянням стану ідеального газу, p залежить не тільки від об'єму, але й від температури.

Змінюючи в ході процесу різним чином температуру системи, можна перевести її з початкового стану в кінцевий багатьма способами. Кожному з цих способів відповідає своя функція $p = p(V)$ і своє значення інтеграла (3.6).

Отже, робота A не визначається початковими і кінцевими параметрами станів системи. Її величина залежить також від способу або “шляху” переходу системи з початкового стану в кінцевий.

Про величини, які мають таку властивість, говорять, що вони не є функціями стану (величини, які мають цілком певне значення в кожному стані системи, називаються функціями стану).

Обчислимо, наприклад, роботу, яку виконує один моль ідеального газу при ізотермічному розширенні. Будемо нескінченно повільно і неперервно зменшувати навантаження на поршень і водночас підігрівати газ, щоб забезпечити сталість його температури під час розширення (мал. 3.3).



мал. 3.3

Графічно процес розширення на площині pV описується гіперболою $pV = RT = \text{const}$.

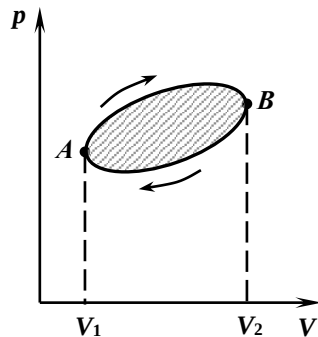
Робота, яку виконує газ, дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.7)$$

Але можна перевести газ з початкового стану 1 в кінцевий стан 2 ще й іншим способом. Наприклад, можна, зберігаючи тиск газу сталим, нагріти газ, довівши його об'єм до значення $V = V_2$. Цей процес позначено горизонтальною прямою 1 – 3; при цьому газ виконує роботу $A_1 = p_1(V_2 - V_1)$. Потім, закріпивши поршень і охолодивши газ, можна довести його тиск до значення p_2 . Цей процес відбувається без здійснення роботи; на мал. 3.3 він показаний прямою 3 – 2.

У результаті система перейде в той самий кінцевий стан 2, здійснивши роботу $A_1 = p_1(V_2 - V_1) > A$. Отже, робота залежить від способу переходу з одного стану в інший. Робота не є функцією стану.

Якщо в результаті змін система повернулася у вихідний стан, то говорять, що вона здійснила коловий процес або цикл (мал. 3.4).



мал. 3.4

Такий процес, якщо він квазірівноважний, на діаграмі pV зображений замкнутою кривою.

Робота, виконана системою в коловому процесі, чисельно дорівнює площі циклу, заштрихованого на малюнку.

При цьому, якщо точка, якою позначено стан системи, описує цикл за годинниковою стрілкою, то робота системи додатня, якщо проти годинникової стрілки – від'ємна.

3.2. Перше начало термодинаміки

На основі викладеного можна стверджувати, що робота є макроскопічним способом передачі енергії від одних тіл до інших. Термін “макроскопічний” у цьому випадку підкреслює факт, що робота завжди пов'язана з макроскопічним

переміщенням тіл або їх частин. Зі сказаного також випливає, що роботу можна трактувати як енергію у процесі її передачі.

Як було показано вище, при контакті двох тіл різної температури відбувається невидимий (мікроскопічний) процес передачі енергії від гарячого тіла до холодного. Цей спосіб передачі енергії називається теплопровідністю. А кількість переданої при цьому енергії називають кількістю теплоти.

Отже, теплота є мікрофізичним способом передачі енергії. І про роботу, і про теплоту можна говорити як про зміну енергії в процесі її передачі. Однак не говорять, що в тілі є теплота або робота.

Змінити стан системи можна, виконуючи роботу або коли роботу над нею виконали зовнішні сили. Ця робота виражається через параметри, що визначають стан системи.

Але як уже було зазначено, змінити стан системи (газу) можна також надавши їй, або, навпаки, забравши від неї деяку кількість теплоти, тобто забезпечивши її контакт з гарячішим або холоднішим тілом.

Відповідь на запитання, яка робота буде виконана при зміні стану системи у результаті теплообміну, дає закон збереження енергії. Якщо газові (системі) надано деяку кількість теплоти δQ , то при цьому виконується робота δA і змінюється його внутрішня енергія dU .

Закон збереження енергії говорить: робота, яку виконує система, дорівнює різниці між кількістю теплоти, яку надано системі, і зміною її внутрішньої енергії:

$$\left. \begin{array}{l} \delta A = \delta Q - dU \\ \text{або} \\ \delta Q = dU + \delta A. \end{array} \right\} \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) виражає дуже важливий закон природи – закон збереження енергії у застосуванні до механічної і теплової енергії. Цей закон отримав назву першого начала термодинаміки.

Потрібно пам'ятати, що величини δQ та δA є алгебраїчними. Прийнято вважати, що $\delta Q > 0$, якщо система одержує теплоту, і $\delta A > 0$, якщо система виконує роботу над зовнішніми тілами, передаючи їм енергію.

У системі, яка розміщена в адіабатній оболонці, процеси не супроводжуються теплообміном з навколишніми тілами; такі процеси називаються адіабатними (адіабатичними). Для адіабатних процесів $\delta Q = 0$ і згідно з (3.8) $dU = -\delta A$: робота в адіабатному процесі здійснюється завдяки зменшенню внутрішньої енергії. Якщо $\delta A < 0$ (зовнішні тіла виконують роботу над системою), то $dU > 0$ (внутрішня енергія системи збільшується).

Важливо наголосити на ще одній особливості рівняння (3.8): dU є повним диференціалом внутрішньої енергії досліджуваного тіла, величини δQ та δA – елементарними (малими) значеннями теплоти і роботи.

Для знаходження кінцевої зміни стану системи, зумовленої її переходом зі стану 1 у стан 2, вираз (3.8) інтегрують по лінії переходу $1 \rightarrow 2$:

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 \delta A$$

або

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A. \quad (3.9)$$

Рівнянням (3.9) записують перше начало термодинаміки для кінцевих змін системи. Згідно з викладеним вище, δQ і δA – це скінченні значення теплоти і роботи (але не приріст), а величина dU є приростом внутрішньої енергії.

Як було показано вище, dU (ΔU) не залежить, а δA (ΔA) залежить від виду процесу. Тому з рівняння (3.9) випливає, що δQ (ΔQ) також залежить від виду процесу.

Коли система здійснює лише механічну роботу $\delta A = p dV$, то вираз (3.9) запишеться у вигляді:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (3.10)$$

Якщо процес коловий, тобто у результаті система повертається у вихідний стан, то $U_1 = U_2$, і, відповідно, $Q = A$. У коловому процесі все тепло, одержане системою, йде на виконання зовнішньої роботи.

Якщо $U_1 = U_2$ і $Q = 0$, то $A = 0$. Це означає, що є неможливим процес, єдиним результатом якого є виконання роботи без жодних змін в інших тілах.

Механізм, в якому повинен здійснюватися такий процес, називається “перпетум мобіле” першого роду (вічний двигун першого роду).

Отже, перше начало термодинаміки заперечує можливість створення (існування) вічного двигуна першого роду.

Якщо відомо стан системи (параметри стану), але не вказано процес, яким цей стан досягнуто, то не можна нічого сказати про кількість теплоти, яку одержала система при переході в цей стан. Але завжди можна визначити запас внутрішньої енергії, бо він не залежить від способу переходу системи у даний стан. Про кількість тепла, наданого тілу, можна говорити лише тоді, коли вказано процес, яким система переходила у даний стан.

Запишемо перше начало термодинаміки для системи, коли $V = \text{const}$. Тоді $A = p dV = 0$ і рівняння (3.10) переходить в

$$\Delta Q = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (3.11)$$

Якщо ж $p = \text{const}$, то $A = p(V_2 - V_1) = \Delta p V$, і одержуємо:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta(pV). \quad (3.12)$$

Введемо нову величину:

$$I = U + pV. \quad (3.13)$$

Вона є функцією стану, оскільки величини U , p , V є функціями стану.

Тоді

$$\Delta Q = I_2 - I_1 = \Delta I \quad (p = \text{const}). \quad (3.14)$$

Функція I відіграє важливу роль у термодинаміці. Вона називається ентальпією. Ентальпію можна визначити як функцію стану, приріст якої при ізобарному процесі дорівнює кількості теплоти, яку одержала система.

Отже, якщо об'єм системи залишається сталим, то кількість теплоти ΔQ дорівнює приросту внутрішньої енергії системи. Якщо ж сталий тиск, то кількість теплоти визначається приростом ентальпії. В обидвох випадках величина ΔQ не залежить від шляху переходу, а тільки від початкового і кінцевого стану системи.

У зв'язку з тим, що теплота і робота не є функціями стану для нескінченно малих кількостей теплоти і роботи, вживають позначення δQ і δA , а не dQ і dA . Це підкреслює, що величини δQ і δA не завжди можуть бути подані як нескінченно малі прирости певних функцій стану. Таке представлення можливе

лише в окремих випадках, наприклад, для δQ у випадку процесів при сталому об'ємі або сталому тиску.

Нескінченно малі зміни внутрішньої енергії, ентальпії, тиску, об'єму, температури тощо позначають символами dU , dI , dp , dV , dT , ... Це свідчить, що ці величини є повними диференціалами, тобто в усіх без винятку випадках можуть розглядатися як нескінченно малі прирости функцій U , I , p , V , T , ...

Різниця у записі малого приросту внутрішньої енергії dU від елементарної кількості теплоти δQ , а також елементарної роботи δA має глибокий фізичний зміст. Це є виразом закону збереження енергії, який стверджує, що система у кожному своєму стані має тільки одне значення внутрішньої енергії.

Якщо б у деякому стані система мала різні значення внутрішньої енергії, то ми могли б забрати цю різницю і стан системи не зазнав би змін. А це означало б, що сама система є джерелом енергії, не зазнавши при цьому жодних змін, що суперечить закону збереження енергії.

Тому при виконанні системою будь-якого процесу, внаслідок якого вона знову повертається до початкового стану, повна зміна її внутрішньої енергії дорівнює нулю. Математично це записують у вигляді тотожності:

$$\oint dU \equiv 0, \quad (3.15)$$

яка є необхідною і достатньою умовою для того, щоб вираз dU був, так званим, повним диференціалом.

3.3. Теплоємність ідеальних газів

3.3.1. Теплоємність газу. Фізичний зміст універсальної газової сталої

Теплоємністю тіла називають фізичну величину, яка дорівнює кількості теплоти, затраченої на нагрівання цього тіла на один градус:

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (3.16)$$

Розрізняють питому та молярну теплоємності. Кількість теплоти, яку потрібно затратити для нагрівання одиниці маси тіла на один градус, називають питомою, а теплоємність, віднесена до одного моля речовини, – молярною. Між питомою теплоємністю c і молярною C існує співвідношення:

$$C = \mu c. \quad (3.17)$$

Теплоємність тіла істотно залежить від того, як змінюється стан тіла в процесі його нагрівання.

Для простоти розглянемо ідеальний одноатомний газ.

Нехай маємо 1 *моль* ідеального газу, що перебуває при сталому об'ємі ($V = \text{const}$), тоді $\Delta Q = \Delta U$ і

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (3.18)$$

Якщо цей газ нагрівати при сталому тиску ($p = \text{const}$), то $\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$ і

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \frac{\Delta U}{\Delta T} + p \frac{\Delta V}{\Delta T} = C_V + p \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (3.19)$$

Враховуючи, що $p = \text{const}$, з рівняння стану знаходимо, що $p\Delta V = R\Delta T$, і рівняння (3.19) перепишеться так:

$$C_p = C_V + R. \quad (3.20)$$

Рівняння (3.20) має назву рівняння Майєра. Воно дає просту інтерпретацію фізичного змісту універсальної газової сталої: універсальна газова стала R чисельно дорівнює роботі, яку виконує один моль ідеального газу при нагріванні його на 1 *Кельвін* при постійному тиску.

3.3.2. Теплоємність одноатомних і багатоатомних газів

Розглянемо ідеальний газ, що перебуває при сталому об'ємі ($V = \text{const}$). У цьому випадку перше начало термодинаміки запишеться так:

$$\delta Q = dU + \delta A, \text{ а } C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (3.21)$$

В одному молі цього газу є N_A молекул, кожна з яких має середню кінетичну енергію поступального руху $W_0 = \frac{3}{2}kT$, тому:

$$U = N_A W_0 = \frac{3}{2}kT N_A = \frac{3}{2}RT. \quad (3.22)$$

Рівняння (3.22) виражає внутрішню енергію одного моля ідеального газу. Тоді

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R. \quad (3.23)$$

Оскільки в одному молі будь-якого ідеального газу міститься однакова кількість молекул (а середня кінетична енергія молекул не залежить від їх маси),

то можна було б очікувати, що молярні теплоємності всіх достатньо розріджених газів будуть однаковими ($C_V = 12,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ і $C_V \neq f(T)$) і підлягатимуть однаковим закономірностям.

Цей висновок, що впливає з кінетичної теорії газів, добре узгоджується з експериментом для інертних газів He, Ar, Kr і т. п., а також для пари деяких металів, наприклад, срібла.

Однак вимірювання теплоємностей основних газів, що утворюють повітря N_2 , O_2 , та інших двоатомних газів при кімнатній температурі дають значення для $C_V = 20,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Ще більше значення $C_V = 25 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ одержується при кімнатній температурі для водяної пари (H_2O) та інших багатоатомних газів (NH_3 , CO_2 , CH_4 і т.п.).

Ці факти вказують на те, що припущення про можливість розглядати рухомі молекули ідеального газу як матеріальні точки, а, отже, нехтувати їхніми розмірами, є з достатнім ступенем точності справедливим тільки для одноатомних газів.

Для визначення положення матеріальної точки в просторі потрібно знати три координати, які ще називають ступенями вільності. *Числом ступенів вільності тіла* називають найменше число координат, які необхідно задати, щоб повністю визначити положення тіла в просторі. Тобто, якщо частинка (атом) розглядається як вільна матеріальна точка, то вона має три ступені вільності. Відповідно, середня кінетична енергія поступального руху одноатомного газу може бути розділена на три частини:

$$\bar{W}_{\text{noc.}} = \frac{3}{2} kT = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{m\bar{v}_x^2}{2} + \frac{m\bar{v}_y^2}{2} + \frac{m\bar{v}_z^2}{2}, \quad (3.24)$$

які відповідають кінетичній енергії трьох ступенів вільності поступального руху.

Хаотичність молекулярних рухів дає нам право вважати, що середні значення кінетичних енергій у трьох напрямках однакові:

$$\frac{m\bar{v}_x^2}{2} = \frac{m\bar{v}_y^2}{2} = \frac{m\bar{v}_z^2}{2} = \frac{1}{3} \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{1}{3} \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} kT. \quad (3.25)$$

Можна зробити висновок, взявши до уваги (3.25), що середня енергія теплового руху одноатомного газу рівномірно розподіляється між трьома

ступенями вільності їх поступального руху і на кожен ступінь вільності в середньому припадає енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2}kT$.

Цей висновок є одним з найважливіших законів статистичної фізики – закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності, сформульованого Больцманом.

Позначають ступені вільності буквою “ i ”. Частинки можуть мати 3, 5 і 6 ступенів вільності. У випадку двоатомної молекули $i = 5$:

$$\bar{W} = \bar{W}_{\text{пос.}} + \bar{W}_{\text{об.}} = 3\frac{1}{2}kT + 2\frac{1}{2}kT = \frac{5}{2}kT, \quad (3.26)$$

тоді:

$$U = N_A \bar{W} = \frac{5}{2}kTN_A = \frac{5}{2}RT \text{ і } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R \approx 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.27)$$

У випадку триатомної молекули $i = 6$:

$$\bar{W} = \bar{W}_{\text{пос.}} + \bar{W}_{\text{об.}} = 3\frac{1}{2}kT + 3\frac{1}{2}kT = 3kT, \quad C_V \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.28)$$

Взявши до уваги рівняння (3.23), (3.27) і (3.28), можна зробити висновок, що в усіх трьох випадках молярні теплоємності газів повинні мати постійні значення, які не залежать від температури T .

Але проведені експериментальні дослідження показують, що у випадку одноатомних газів формула, яку дає кінетична теорія, добре узгоджується з даними експерименту в області від декількох кельвінів до тисяч кельвінів. Для двоатомних газів величина C_V безперервно змінюється зі зміною температури, переважно плавно, а при деяких температурах досить різко і значно.

Отже, вирази для теплоємностей можна подати у вигляді:

$$C_V = \frac{i}{2}R, \quad C_p = \frac{i+2}{2}R. \quad (3.29)$$

Для одноатомного газу ($i = 3$):

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad C_p = \frac{5}{2}R = 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Для двоатомного газу ($i = 5$):

$$C_V = \frac{5}{2}R = 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad C_p = \frac{7}{2}R = 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Для багатоатомного газу ($i = 6$):

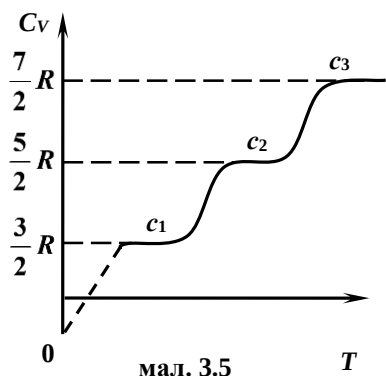
$$C_V = 3R = 24,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \quad C_p = 4R = 33,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Атоми, утворюючи молекули, можуть здійснювати і коливальні рухи. У багатьох випадках коливальний рух атомів може не збуджуватися зовсім. Але якщо коливання атомів у молекулі відбуваються і амплітуди коливань досить малі (порівняно з відстанню між ними), то такі коливання можна вважати гармонічними (атоми у цьому випадку можна вважати гармонічними осциляторами).

Однак гармонічний осцилятор має не тільки кінетичну, але й потенціальну енергію, яка зумовлена силами, що повертають атом до стану рівноваги.

Для гармонічного осцилятора середні значення кінетичної і потенціальної енергії рівні між собою.

Отже, якщо у молекулі збуджені гармонічні коливання атомів, то за законом рівномірного розподілу на кожен коливальний ступінь вільності



припадає $\frac{1}{2}kT$ як кінетичної, так і $\frac{1}{2}kT$ потенціальної енергії. Інакше кажучи, енергія, що припадає на кожен коливальний ступінь вільності, дорівнює $2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT$.

За теорією, теплоємність газів не повинна залежати від температури. Однак досліди показали, що теплоємності всіх речовин з підвищенням температури зростають, а при низьких температурах істотно зменшуються (мал. 3.5).

Графічно ця залежність виражається характерною ступінчастою кривою, на якій чітко виділяються ділянки (паралельні до осі температур) сталої теплоємності, незалежної від температури. На ділянці, що відповідає області низьких температур, теплоємність водню $C_V = \frac{3}{2}R$; в області середніх температур $C_V = \frac{5}{2}R$, а в області високих температур $C_V = \frac{7}{2}R$.

Отже, у деякій області низьких температур молекули водню поведуть себе як системи, які мають ступені вільності поступального руху; при середніх температурах виникають ще обертальні рухи молекул, а при вищих температурах проявляються ще й коливальні рухи атомів у молекулах.

Графік залежності теплоємності газу від температури показує, що класична теорія теплоємностей справджується лише в окремих інтервалах середніх температур.

Відхилення від класичної теорії теплоємностей свідчать про існування складніших закономірностей у поведінці атомів і молекул, які виходять за межі класичних. Вони відображені у квантовій фізиці.

У класичній теорії вважали, що енергія W , яка припадає на будь-який ступінь вільності, може змінюватися безперервно. Насправді виявилось, що енергія обертального та коливального рухів молекул квантована, тобто вона може набувати лише окремих (дискретних) значень, а отже, може змінюватися стрибкоподібно: лише окремими порціями – квантами. Безперервно може змінюватися тільки енергія поступального руху молекул.

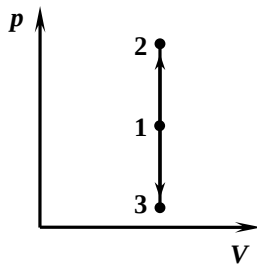
Збудження обертального та коливального рухів залежить від величини середньої енергії молекул $\bar{W}$, а отже, від температури. Якщо температура настільки низька, що середня енергія молекул значно менша від кванта збудження обертального руху ($\bar{W} \ll E_{06}$), то практично існують лише поступальні рухи молекули. Теплоємність газу відповідно буде $C_V = \frac{3}{2}R$ (ділянка c_1 , мал. 3.5).

З підвищенням температури у деякому інтервалі температур усі молекули перебувають в обертальних і поступальних рухах. Теплоємність двоатомного газу $C_V = \frac{5}{2}R$ (ділянка c_2 , мал. 3.5). При значно вищих температурах усе більше атомів молекул здійснюють коливальні рухи і теплоємність газу зростає (ділянка c_3).

3.4. Ізопроцеси. Робота, виконувана газом в ізопроцесах

3.4.1. Ізохоричний процес ($V = \text{const}$)

Цей процес здійснюється при нагріванні газу у замкненому об'ємі ($V = \text{const}$). У цьому процесі змінюються тільки тиск газу p і температура T .



мал. 3.6

На pV -діаграмі ізохоричний процес зображається вертикальною прямою, паралельною до осі p (мал. 3.6). Процес 1–2 відповідає ізохоричному нагріванню, а 1–3 – ізохоричному охолодженню.

Запишемо перше начало для ізохоричного процесу:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV = dU. \quad (3.30)$$

З рівняння (3.30) випливає, що надана газу теплота в ізохоричному процесі йде на збільшення його внутрішньої енергії:

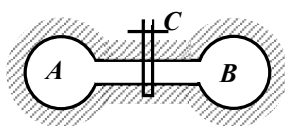
$$\delta Q = dU = C_V dT. \quad (3.31)$$

Для довільної маси газу m формула (3.31) набуває вигляду:

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R dT. \quad (3.32)$$

Отже, у випадку ідеального газу формула (3.32) придатна для будь-якого процесу, оскільки внутрішня енергія цього газу залежить тільки від молярної теплоємності C_V і температури T та не залежить від його об'єму ($U = f(C_V, T)$ і $U \neq f(V)$).

У 1807 році Гей-Люссак, а пізніше Джоуль експериментально довели, що при розширенні газу в порожнину його температура не змінюється. Схему досліду показано на мал. 3.7.



мал. 3.7

У посудину A вміщений розріджений газ, близький за своїми властивостями до ідеального, при температурі T . У посудині B створено вакуум. Обидві посудини і трубка, що їх з'єднує, теплоізовані від зовнішнього середовища ($\delta Q = 0$). Якщо відкрити кран C , то газ, що був у посудині A , розшириться і займе об'єм усієї установки. Експериментально показано, що температура газу при цьому не змінилася ($dT = 0$), а це означає, що $dU = 0$. Отже, внутрішня енергія ідеального газу не залежить від його об'єму.

Одержаний результат експерименту можна пояснити, використавши перше начало термодинаміки. При адіабатному розширенні газу в порожнину $\delta Q = 0$ і $\delta A = 0$ ($\delta A = 0$: при розширенні у порожнечу газ не виконує роботи, оскільки зі сторони “порожнечі” на газ не діє жодна сила тиску):

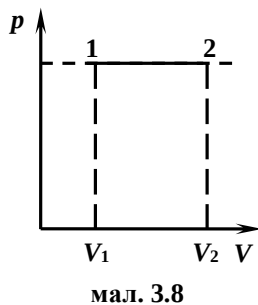
$$\delta Q = dU + \delta A, \text{ отже } dU = 0. \quad (3.33)$$

Нехай $U = U(V, T)$, тоді

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (3.34)$$

Оскільки $dV \neq 0$ і $\frac{\partial U}{\partial T} \neq 0$, а $dU = 0$ (відповідно до (3.33)), то з рівності (3.34) випливає, що $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ і $U = f(T)$ – внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму.

3.4.2. Ізобаричний процес ($p = \text{const}$)



На pV -діаграмі цей процес зображається горизонтальною прямою, паралельною до осі V (мал. 3.8). Робота, виконана газом при ізобаричному розширенні, дорівнює площі прямокутника $V_1 - 1 - 2 - V_2 - V_1$:

$$\delta A = p dV, \quad A = p(V_2 - V_1). \quad (3.35)$$

Запишемо перше начало термодинаміки для ізобаричного процесу:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (3.36)$$

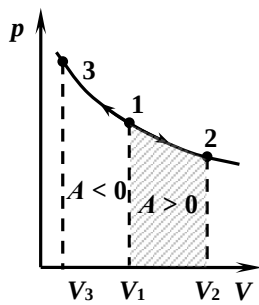
Рівняння (3.36) вказує на те, що теплота надана системі йде як на збільшення її внутрішньої енергії, так і на виконання нею роботи над зовнішніми тілами.

Для ідеального газу рівняння (3.35) можна записати ще й так:

$$\delta A = p dV = \frac{m}{\mu} R dT, \quad (3.37)$$

бо $V_2 = \frac{m}{\mu} \frac{RT_2}{p}$ і $V_1 = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{p}$. Тоді:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{m}{\mu} dT (C_V + R) = \frac{m}{\mu} C_p dT. \quad (3.38)$$



мал. 3.9

3.4.3. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$)

На pV -діаграмі ізотермічний процес зображений гіперболою (мал. 3.9). Цю криву часто ще називають ізотермою. Вся теплота, яка надається системі в ізотермічному процесі, повністю йде на виконання нею роботи. Внутрішня ж енергія системи у цьому процесі не змінюється ($dT = 0$).

Перше начало термодинаміки у цьому випадку записується так:

$$\delta Q = \delta A.$$

Обчислимо роботу, яку виконує ідеальний газ в ізотермічному процесі:

$$\delta A = p dV, pV = \frac{m}{\mu} RT, p = \frac{1}{V} \frac{m}{\mu} RT. \quad (3.39)$$

Тоді

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (3.40)$$

оскільки $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (рівняння Бойля-Маріотта).

Робота розширення газу ($V_2 > V_1$) додатна (на мал. 3.9 показана заштрихованою площею $V_1 - 1 - 2 - V_2 - V_1$). При стисканні газу (процес 1–3) робота A , що виконується газом, від'ємна ($A < 0$). У цьому випадку зовнішні сили, сили стиску, виконують додатну роботу $A' = -A$. При цьому $Q < 0$, тобто теплота від газу (системи) забирається.

Звернемо увагу на те, що теплоємність речовини в ізотермічному процесі нескінченно велика ($C = \frac{dQ}{dT}$, $\delta Q \neq 0$, $dT = 0$). Відповідно для практичного здійснення ізотермічного процесу потрібно забезпечити тепловий контакт між системою (газом) і масивним тілом, яке має постійну температуру ($T = \text{const}$).

3.4.4. Адіабатний процес ($\delta Q = 0$)

Адіабатним називається такий процес, при якому немає обміну енергією у формі теплоти (теплообміну) між системою і зовнішнім середовищем. Практично адіабатний процес здійснюється при достатньо швидкому розширенні або стиску газу.

Виходячи з умови $\delta Q = 0$ і $\delta Q = CdT$, одержуємо, що теплоємність речовини в адіабатному процесі дорівнює нулю.

Запишемо перше начало термодинаміки для адіабатного процесу:

$$dU + \delta A = 0 \text{ або } C_V dT + p dV = 0. \quad (3.41)$$

З рівняння (3.41) випливає, що при адіабатному розширенні ($dV > 0$) (не в порожнечу) відбувається охолодження газу ($dT < 0$). Це означає, що робота розширення газу відбувається через зменшення внутрішньої енергії $\delta A = -dU$. Якщо ж газ адіабатно стискати ($dV < 0$), то він нагрівається. При цьому виконана над системою робота йде на збільшення запасу її внутрішньої енергії.

Виведемо рівняння кривої, яка зображає адіабатний процес на pV -діаграмі. Для цього використаємо перше начало термодинаміки і рівняння стану для одного моля газу:

$$C_V dT + p dV = 0 \quad (3.42)$$

$$pV = RT. \quad (3.43)$$

Продиференціюємо (3.43) і знайдемо dT :

$$p dV + V dp = R dT, \text{ , } dT = \frac{p dV + V dp}{R} = \frac{p dV + V dp}{C_p - C_V}. \quad (3.44)$$

Підставивши (3.44) у рівняння (3.42), і прийнявши, що $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, одержуємо:

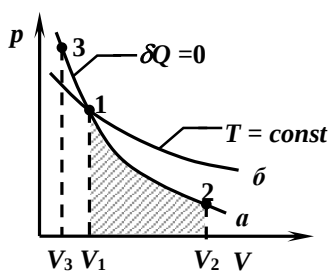
$$C_V \frac{p dV + V dp}{C_p - C_V} + p dV = 0, \quad C_p \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = 0 \text{ або} \\ \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (3.45)$$

Проінтегрувавши (3.45), маємо:

$$\ln p + \gamma \ln V = \ln C \text{ або } \ln(pV^\gamma) = \ln C. \quad (3.46)$$

Або

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (3.47)$$



мал. 3.10

Рівняння (3.47) називається *рівнянням Пуассона* або *рівнянням адиабати*.

На мал. 3.10 кривою *a* показано адиабату ($pV^\gamma = \text{const}$). Ділянка 1 – 3 відповідає адіабатному стиску. З малюнка видно, що адиабата стрімкіша, ніж ізотерма. Це пояснюється тим, що при адіабатному

стиску збільшення тиску газу відбулося не тільки у результаті зменшення його об'єму, як це має місце при ізотермічному стиску, а і в результаті підвищення його температури. А при адіабатному розширенні газу його температура знижується, тому тиск газу зменшується більше, ніж при ізотермічному розширенні (коли $T = \text{const}$).

Обчислимо роботу, яку виконує один моль ідеального газу при адіабатному розширенні від стану 1 до стану 2:

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{V_2^{1-\gamma}}{V_1^{1-\gamma}} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \end{aligned} \quad (3.48)$$

Для довільної маси газу m робота адіабатного розширення:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (3.49)$$

Звернемо увагу на те, що при інтегруванні рівняння (3.45) ми вважали $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \text{const}$. Строго кажучи, теплоємність C_v , а отже і C_p , і γ можуть змінюватися при зміні об'єму, тиску і температури.

Використаємо рівняння стану й запишемо рівняння адіабати в координатах (TV) і координатах (pT) :

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{const}, pV = RT, p = \frac{RT}{V}, \text{ тоді} \\ \frac{RT}{V} V^\gamma &= \text{const} \quad \text{або} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{const}, V = \frac{RT}{p}. \text{ Тоді} \\ p \left(\frac{RT}{p} \right)^\gamma &= \text{const} \quad \text{або} \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

3.4.5. Політропний процес

Розглянуті вище ізотермічний і адіабатний процеси зміни стану тіла є окремими випадками більш загального політропного процесу. Таку назву має процес, при якому теплоємність C тіла залишається постійною ($\delta Q = C dT$).

Використавши перше начало термодинаміки та співвідношення

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_V} \quad \text{і} \quad \frac{C - C_p}{C - C_V} = n, \quad (3.52)$$

після відповідних перетворень одержимо:

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad \text{або} \quad pV^n = \text{const}. \quad (3.53)$$

Покажемо, як з рівняння (3.53) можна одержати відомі газові закони:

1) адіабатний процес:

$$\delta Q = 0; \quad C = 0; \quad n = \frac{C - C_p}{C - C_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma, \quad pV^\gamma = \text{const}$$

2) ізотермічний процес:

$$dT = 0; \quad C = \infty; \quad n = \frac{\frac{C_p}{C} - 1}{\frac{C_V}{C} - 1} = 1, \quad pV = \text{const}$$

3) ізобарний процес:

$$p = \text{const}; \quad C = C_p; \quad n = 0, \quad p = \text{const}$$

4) ізохоричний процес:

$$V = \text{const}; \quad C = C_V; \quad n = \pm\infty, \quad V = \text{const}$$

($p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$, добуваємо корінь n -го степеня: $p_1^{1/n} V_1 = p_2^{1/n} V_2$, оскільки $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, то $p_1^{1/n} \rightarrow 1$ і $p_2^{1/n} \rightarrow 1$, тоді $V_1 = V_2 = \text{const}$).

3.5. Оборотні та необоротні процеси

Особливе положення термодинаміки у фізиці пов'язане з тим, що будь-яка форма енергії при її перетвореннях врешті переходить в енергію теплових рухів. Будь-який вид енергії у процесі перетворень може перейти через багато форм енергії, але кінцевим результатом усіх таких перетворень обов'язково буде теплова енергія.

Найбільше практичне зацікавлення має перетворення механічної енергії у теплову та зворотний процес утворення механічної роботи за рахунок теплової енергії.

Якщо система з певних причин не перебуває у стані рівноваги або виведена з нього і після цього залишена сама на себе (тобто не зазнає зовнішнього впливу), то, як показує дослід, сам собою відбувається перехід до стану рівноваги.

Можна навіть говорити, що стан рівноваги – це такий стан, у який переходить будь-яка молекулярна система при відсутності зовнішнього впливу на неї. Процес переходу до рівноваги називається релаксацією, а потрібний для цього час називають часом релаксації.

Але коли рівновага вже встановилася, то система не може, як показує дослід, самостійно повернутися до початкового стану. Наприклад, якщо два тіла, що перебувають в контакті, мали спочатку різні температури і були залишені на самих себе, то їх температури вирівнюються. Але зворотний процес, збільшення різниці температур між ними, без зовнішнього впливу не відбувається. Або якщо розмістити в посудині два різних гази, то внаслідок взаємної дифузії вони самі собою перемішаються так, що склад суміші стане всюди однаковий. Це і буде рівноважним станом. Однак для того, щоб знову розділити ці гази, потрібно затратити значну роботу.

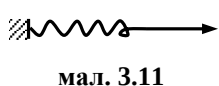
Наведені приклади свідчать про важливу особливість процесів, які відбуваються у молекулярних системах – про їх незворотність. Цим молекулярні процеси відрізняються від суто механічних, яким властива строга оборотність.

Оборотним процесом називається така зміна стану системи, яка будучи проведена у зворотному напрямку, повертає її у початковий стан так, щоб система пройшла через ті самі проміжні стани, що і в прямому процесі, але у зворотній послідовності, а стан тіл поза системою залишився незмінним.

Оборотними є всі рухи, які розглядаються у механіці, за винятком тих, у яких бере участь сила тертя (оскільки виділяється тепло і процес перестає бути суто механічним).

Процеси, які не задовольняють наведену вище умову оборотності, називають *необоротними*.

Розглянемо приклад необоротного процесу. Нехай пружина, один кінець якої закріплено, деформується (розтягується) силою F , прикладеною до другого кінця (мал. 3.11). Роботою сили F пружина розтягується, збільшуючи свою потенціальну енергію. Якщо після



того, як пружина розтягнулася на певну величину, припинити дію сили F , то пружина повернеться до початкового стану, зменшивши свою потенціальну енергію.

Чи можна вважати описаний процес розтягування пружини оборотним? Коли сила F починає розтягувати пружину, то передусім деформується та частина пружини, до якої безпосередньо прикладено силу, тобто частина, яка прилягає до незакріпленого кінця. Поступово деформація передається іншим частинам пружини і останньою буде деформуватися та її частина, яка прилягає до закріпленого кінця.

Після припинення дії сили пружина починає стискатися. Але й тепер деформації першою зазнає та частина пружини, яка прилягає до точки прикладання сили, оскільки вона першою “відчуває”, що сила перестала діяти. Отже, хоча й процес стискання йде у зворотному напрямку, пружина при цьому *не проходить проміжних станів у зворотному порядку*: у прямому процесі спочатку деформувалася та частина пружини, яка прилягає до її незакріпленого кінця; у такому ж самому, а не зворотному порядку, пружина деформується й при стисканні. Тому в описаному досліді процес розтягування пружини не можна вважати оборотним.

Незворотність проявиться ще й у тому, що при швидкому припиненні дії сили пружина почне коливатися: сила тертя приведе до загасання коливань і їх енергія перейде у тепло.

З цієї ж причини швидкий стиск або розширення газу, ізотермічне чи адіабатне, не є оборотними процесами. Як і у випадку з пружиною, необоротність тут полягає у тому, що чергування проміжних станів при прямому і зворотному процесах однакове.

До незворотних процесів належить і розширення газу в порожнечу, незрівноважене зовнішніми силами. Незворотними є всі явища перенесення: теплопровідність, дифузія і внутрішнє тертя.

У деяких випадках процеси, які в одних умовах відбуваються необоротно, можуть стати оборотними в інших. Процес розтягування пружини можна здійснити і оборотно. Потрібно, щоб при розтягуванні у кожен момент пружина була в стані рівноваги. Для цього треба розтягувати пружину так повільно, щоб деформація встигла передаватися по всій її довжині і завжди й в усіх точках була однакою. Тоді пружина буде у кожен момент часу у рівновазі. Принципово потрібно, щоб процес йшов нескінченно повільно. Час розтягування повинен бути більшим від часу релаксації.

Процеси, у ході яких система увесь час залишається у стані рівноваги, називаються квазістатичними. Такі процеси є оборотними, оскільки всі проміжні стани в них є рівноважними.

Нагадаємо, що квазістатичні процеси можна показувати відповідними кривими (pV , pT тощо). Необоротні процеси неможна зображати такими кривими. Адже якщо процес нерівноважний, то не можна говорити про певний тиск або певну температуру, які відповідають певному значенню об'єму.

Усі природні процеси, такі, як перехід тепла від більш нагрітого до менш нагрітого тіла, вирівнювання концентрації у газових сумішах тощо, завжди є необоротними і, звичайно, неквазістатичними процесами.

Запитання для самоконтролю

1. Який стан системи називають рівноважним? А який нерівноважним?
2. Що називають внутрішньою енергією ідеального газу? Запишіть її формулу.
3. Що означає твердження, що внутрішня енергія є функцією стану?
4. Що називають кількістю теплоти?
5. Як обчислити роботу, яку виконує ідеальний газ?
6. Чому робота є функцією процесу? І не є функцією стану?
7. Сформулюйте та запишіть перше начало термодинаміки.
8. Що називають ентальпією? Запишіть формулу.
9. Що називають теплоємністю? Питомою і молярною теплоємністю?
10. Що називають молярною теплоємністю при сталому об'ємі? При сталому тиску? Який існує зв'язок між ними?
11. Чому $C_p > C_v$? Який фізичний зміст універсальної газової сталої?
12. Як залежить теплоємність ідеального газу від ступенів вільності молекул?
13. Як залежить теплоємність ідеальних газів від температури?
14. Який процес називають ізохоричним? Як знайти роботу, внутрішню енергію і кількість теплоти в ізохоричному процесі?
15. Доведіть, що внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму.
16. Як обчислити роботу, внутрішню енергію і кількість теплоти в ізобаричному процесі?
17. Як обчислити роботу, яку виконує ідеальний газ в ізотермічному процесі?
18. Виведіть рівняння Пуасона (рівняння адіабати).
19. Чи виконує ідеальний газ роботу в адіабатному процесі? Як обчислити цю роботу?

20. Чому адіабата на pV -діаграмі стрімкіша, ніж ізотерма?
21. Запишіть рівняння політропи. Як з нього одержати рівняння ізотерми, ізохори та адіабати?
22. Які процеси називають оборотними? При яких умовах їх можна реалізувати на практиці? Наведіть приклади.
23. Які процеси називають необоротними? Наведіть приклади.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Чи можна передати деяку кількість теплоти речовині, не викликаючи цим підвищення її температури?
2. У зимовий день температура внутрішньої поверхні стіни набагато нижча, ніж температура приміщення, а температура зовнішньої поверхні стіни набагато вища, ніж температура зовнішнього середовища. Поясніть це.
3. Розгляньте процес замерзання води з точки зору першого начала термодинаміки. Пам'ятайте, що лід має більший об'єм, ніж вода такої ж маси.

Відповіді

1. Якщо є шматок льоду при 0°C і тіло, яке перебуває з ним у контакті з вищою температурою, то виникає процес вирівнювання температур, тобто процес передачі енергії хаотичного руху молекул. При таненні льоду приріст теплоти не викликає у тілі приросту температури.

2. Всередині приміщення повітрю неперервно передається деяка кількість теплоти. Тому між внутрішньою і зовнішньою поверхнями стін підтримується деякий температурний градієнт. Температура внутрішньої поверхні стіни виявляється нижчою, ніж температура кімнатного повітря, а температура зовнішньої поверхні є вищою, ніж температура зовнішнього повітря. Якщо припиняється дія джерела тепла всередині приміщення, то температурний градієнт поступово прямує до нуля і температури внутрішньої та зовнішньої поверхонь стін будуть однакові і дорівнюватимуть температурі зовнішнього повітря.

3. Вираз першого начала термодинаміки має вигляд:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A, \quad (1)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи, ΔA – робота виконана системою ($\Delta A > 0$) або над нею ($\Delta A < 0$), ΔQ – додатний або від’ємний приріст тепла.

Якщо системою, яка розглядається, є деяка маса води, то застосовуючи (1) до фазового переходу (замерзання води), його можна пояснити так. При контакті із зовнішнім повітрям, температура якого нижча від нуля, а тиск, припустимо, нормальний, кінетична енергія молекул води зменшується, при цьому зменшується і частина внутрішньої енергії системи ($\Delta U' < 0$). Зменшення швидкості руху молекул дає змогу міжмолекулярним силам зчеплення виконати роботу, яка веде до кристалізації як найстійкішого стану системи. При цьому із зменшенням міжмолекулярних відстаней потенціальна енергія системи $\Delta U''$, яка входить у склад внутрішньої, також зменшується ($\Delta U'' < 0$). Отже, загалом внутрішня енергія системи ΔU також зменшується:

$$\Delta U = \Delta U' + \Delta U'' < 0. \quad (2)$$

А робота, затрачена на утворення кристалів:

$$\Delta A = p(V_2 - V_1) > 0, \quad (3)$$

оскільки V_2 (об’єм льоду) є більшим, ніж V_1 (об’єм води). Додатний знак роботи одержується за рахунок аномалії густини води. Після закінчення роботи, затраченої на кристалізацію, у правій частині рівняння (1) залишається тільки $\Delta U < 0$, і тому в підсумку процес замерзання води призводить до виділення теплоти із системи ($\Delta Q < 0$).

ЛЕКЦІЯ № 4.

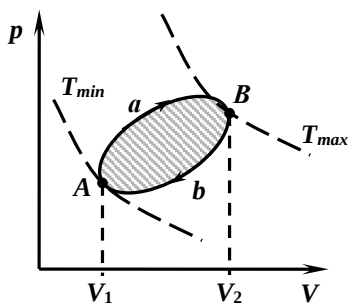
ДРУГЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ

План

- 4.1. Колові процеси (цикли). Цикл Карно.
- 4.2. Ентропія.
- 4.3. Друге начало термодинаміки.
- 4.4. Поняття про вільну енергію.
- 4.5. Статистичний характер другого закону термодинаміки.
- 4.6. Третє начало термодинаміки.

4.1. Колові процеси (цикли). Цикл Карно

4.1.1. Колові процеси



мал. 4.1

Коловим процесом або циклом називається тепловий процес, у результаті якого термодинамічна система (тіло) повертається до вихідного стану.

На pV - і pT -діаграмах колові процеси зображають у вигляді замкнених кривих, оскільки на будь-якій діаграмі два тотожних стани зазначаються однією і тією ж точкою на площині (мал. 4.1).

Колові процеси лежать в основі всіх теплових машин: двигунів внутрішнього згорання, парових і газових турбін, парових та холодильних машин тощо. Тому вивчення властивостей різних колових процесів є найважливішим завданням термодинаміки.

Розглянемо коловий процес $AaBbA$ (мал. 4.1), який відбувається з ідеальним газом. Його можна розбити на два процеси: розширення газу від стану A в стан B (процес AaB) та стиснення його зі стану B до стану A (процес BbA).

При розширенні газ виконує додатню роботу A_1 , яка визначається площею фігури $V_1AaBV_2V_1$. А при стисканні газу зовнішні сили виконують роботу $A'_2 = -A_2$ (газ виконує від'ємну роботу A_2), яка визначається площею $V_1AbBV_2V_1$. З малюнка видно, що $A_1 > A'_2$. Тому за цикл загалом газ виконує додатню роботу:

$$A = A_1 - A_2, \quad (4.1)$$

яка визначається заштрихованою площею, обмеженою кривою $AaBbA$. Такий цикл називається *прямим*.

Якщо коловий процес відбувається у зворотному напрямі (проти стрілки годинника), то сумарна робота, виконана газом за такий цикл, буде від'ємною. Чисельно вона також буде дорівнювати площі фігури $AaBbA$. Такий цикл називається *зворотним*.

Перше начало термодинаміки для колового процесу записується так:

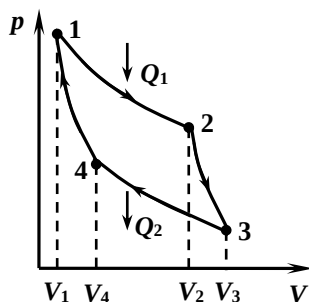
$$\delta Q = \delta A, \quad (4.2)$$

оскільки внутрішня енергія є функцією стану і $dU = 0$.

У прямому циклі $A > 0$ і $Q > 0$, тобто газ виконує роботу за рахунок наданої йому теплоти. Навпаки, у зворотному циклі над газом виконується робота ($A < 0$) і від нього забирається еквівалентна їй кількість теплоти.

Отже, у тепловому двигуні робоче тіло здійснює прямий цикл, а в холодильній машині – зворотний цикл. *Робочим тілом* у термодинаміці прийнято називати газ або будь-яке інше термодинамічне тіло, яке здійснює коловий процес і обмінюється енергією з іншими тілами.

4.1.2. Цикл Карно



мал. 4.2

Розглянемо тепер коловий процес, у результаті якого тепло, забране від певного тіла, можна перетворити у роботу і при цьому якнайкраще, тобто так, щоб ця робота була максимально можливою.

Сформулюємо принцип В. Томсона: неможливо здійснити циклічний процес, єдиним результатом якого було б перетворення на роботу теплоти, взятої від певного тіла, без певних змін у навколишніх тілах.

Щоб здійснити коловий процес, потрібно мати три тіла: джерело тепла, від якого тепло забирається (нагрівник); холодніше тіло, якому тепло передається (холодильник) та робоче тіло, яким передається тепло і виконується робота.

Будемо для простоти міркування вважати, що нагрівник і холодильник мають таку велику теплоємність, що їх температури не будуть змінюватися, якщо від першого забирається, а другому надається певна кількість тепла.

Почнемо коловий процес над робочим тілом з того, що воно, стиснуте до певного тиску, перебуває у контакті з нагрівником, тобто має його температуру T_1 (мал. 4.2, точка 1). Процес теплопровідності не відбуватиметься, оскільки немає різниці температур. Не відбувається і передача тепла без виконання роботи.

Надамо робочому тілу можливість розширитись, тобто здійснити переміщення якогось тіла, не припиняючи його контакту з нагрівником. Розширення буде ізотермічне (крива 1 – 2). При цьому буде виконана робота (за рахунок теплоти Q_1 , взятої від нагрівника).

Частину одержаної робочим тілом теплоти Q_2 тепер потрібно передати холодильнику. Цю передачу не слід здійснювати прямим дотиканням робочого тіла до холодильника, оскільки температура ізотермічного розширення тіла є вищою за температуру холодильника T_2 і така передача тепла при контакті не буде супроводжуватися виконанням корисної роботи. Тому робоче тіло потрібно спочатку охолодити до температури холодильника і тільки після цього їх можна привести в контакт між собою.

Для охолодження робочого тіла його слід ізолювати від нагрівника, а потім дати йому можливість адіабатно розширюватись (крива 2 – 3), доки воно не досягне температури холодильника.

На цьому другому етапі тіло, розширюючись і переміщуючи, наприклад, поршень, додатково виконає механічну роботу. Після охолодження у такий спосіб робочого тіла його приводять у контакт з холодильником. На цьому закінчується перша половина циклу, під час якої робоче тіло виконало корисну роботу за рахунок теплоти, одержаної від нагрівника.

Далі потрібно повернути робоче тіло у початковий стан, тобто відновити початковий тиск і температуру. А це означає, що робоче тіло треба стиснути і забезпечити йому знову контакт з нагрівником. Цей контакт не потрібно здійснювати доки температура робочого тіла є нижчою за температуру нагрівника. Тому повернення робочого тіла до початкового стану також здійснюється двома етапами.

Спочатку робоче тіло стискають, не порушуючи його контакту з холодильником, тобто ізотермічно (крива 3 – 4). Потім, ізолювавши робоче тіло від холодильника, його додатково стискають адіабатно, так щоб воно нагрілося до температури T_1 нагрівника (крива 4 – 1). При адіабатному стисканні робоче тіло нагрівається у результаті виконання зовнішньої роботи над ним. Після цього температура робочого тіла дорівнюватиме температурі нагрівника і цикл на цьому завершується: робоче тіло є в початковому стані і процес може початися знову.

Розглянемо ідеальний цикл Карно. У цьому циклі робочим тілом є ідеальний газ. Робота, яку виконує газ за один цикл, дорівнює:

$$A = Q_1 - |Q_2|. \quad (4.3)$$

Коефіцієнтом корисної дії η теплового двигуна називається відношення роботи A , яку виконує машина за цикл, до кількості теплоти Q_1 , яку машина одержала за цей цикл:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (4.4)$$

Обчислимо коефіцієнт корисної дії ідеального циклу Карно:

1) при ізотермічному процесі 1–2 система одержує кількість теплоти $Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ($\Delta Q = \Delta U + \Delta A$, але $\Delta A = 0$, тому $\Delta Q = \Delta A$);

2) при адіабатному процесі 2–3 система не одержує і не віддає теплоти, тому $Q = 0$;

3) при ізотермічному процесі 3–4 робоче тіло віддає теплоту холодильнику $|Q_2| = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$ (або $Q_2 = -\frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$);

4) при адіабатному процесі 4–1 система не одержує і не віддає теплоти, тому $Q = 0$.

Отже,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.5)$$

Покажемо, що $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Для цього запишемо рівняння адіабати для процесів 2–3 і 4–1:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad (4.6)$$

$$T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}. \quad (4.7)$$

Поділивши рівняння (4.6) на рівняння (4.7), одержуємо, що

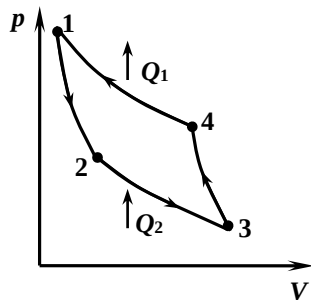
$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}, \text{ або } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.8)$$

Отже,

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (4.9)$$

де η називається термічним коефіцієнтом корисної дії ідеального циклу Карно, він залежить лише від температури нагрівника T_1 і температури холодильника T_2 .

Розглянемо зворотний цикл Карно, який відбувається проти стрілки годинника (мал. 4.3).



мал. 4.3

Такий цикл Карно починається з того, що робоче тіло, яке перебуває в стані 1, адіабатно розширюється до стану 2. Далі відбувається ізотермічне розширення до стану 3. На цих двох перших стадіях циклу робоче тіло, розширюючись, виконує роботу.

У другій половині циклу: вздовж адіабати 3–4 та ізотерми 4–1 робоче тіло стискається, а робота стискання виконується над робочим тілом зовнішнім джерелом енергії.

З мал. 4.3 бачимо, що робота стиску є більшою від роботи, яку виконує робоче тіло у першій половині циклу. Тому кінцевим результатом оберненого циклу Карно буде не виконана корисна робота (за рахунок одержаної теплоти $Q_1 - Q_2$), а перенесення тепла від холодильника до нагрівника, тобто від холоднішого до гарячішого тіла.

Якщо машина, яка працює за прямим циклом Карно, призначена для перетворення теплоти у механічну роботу, тобто є тепловим двигуном, то машина, яка працює за оберненим циклом Карно, використовується для передачі тепла від менш нагрітого до більш нагрітого тіла, тобто є холодильною машиною.

Тепловий двигун є досконалішим, якщо більша частина теплоти Q_1 перетворюється у ньому на корисну роботу A , а холодильна машина буде економною, коли менша робота A буде затрачатися із зовні на відведення від холодного тіла теплоти Q_2 .

С. Карно сформулював і довів теорему, яка складається з двох частин:

1. Усі оборотні машини, які виконують цикл Карно, мають, незалежно від природи робочого тіла, однаковий коефіцієнт корисної дії, якщо вони працюють зі спільним нагрівником і спільним холодильником.

2. Коли дві машини виконують цикл Карно, причому одна з них оборотна, а друга – необоротна, то коефіцієнт корисної дії необоротної машини менший, ніж оборотної, якщо ці дві машини мають спільний нагрівник та спільний холодильник.

У термодинаміці доводиться, що з усіх оборотних машин, які мають спільний нагрівник і спільний холодильник та виконують довільні цикли, найбільший коефіцієнт корисної дії має машина, яка працює за циклом Карно. Термодинаміка також вказує шляхи, якими можна досягнути максимального коефіцієнта корисної дії – це максимальне усунення необоротних процесів (тертя, теплопровідності тощо). Малий коефіцієнт корисної дії реальних парових машин ($\eta < 20\%$) пояснюється тим, що парові машини, як і всі інші теплові машини, не працюють за циклом Карно, а також тим, що в усіх реальних машинах відбуваються необоротні процеси.

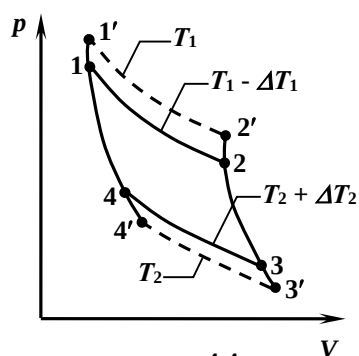
Викладене вище можна підсумувати коротко так:

- к. к. д. циклу Карно залежить тільки від абсолютних температур нагрівника T_1 і холодильника T_2 ;

- к. к. д. циклу Карно завжди менший від одиниці ($\eta < 1$). Рівність $\eta = 1$ можлива тільки при $T_2 = 0$ або $T_1 = \infty$, що практично реалізувати неможливо;
- к. к. д. циклу Карно дорівнює нулю при $T_1 = T_2$, а отже, неможливе перетворення теплоти на роботу, якщо всі тіла системи мають однакову температуру, тобто перебувають у тепловій рівновазі;
- к. к. д. циклу Карно не залежить від будови двигуна і фізичних властивостей робочого тіла, а лише від температур нагрівника T_1 і холодильника T_2 (T_2 – часто температура навколишнього середовища);
- к. к. д. циклу Карно має найбільше значення порівняно з к.к.д. довільного циклу, що здійснюється в одному і тому самому температурному інтервалі.

Розглянемо необоротний цикл Карно, що здійснюється робочим тілом, яке обмінюється енергією (теплотою) з двома тілами, що мають температури T_1 і T_2 (нагрівник і холодильник).

Нехай для спрощення необоротність циклу зумовлена лише тим, що теплообмін між робочим тілом і джерелами теплоти (нагрівником і холодильником) відбувається при скінчених різницях температур ΔT_1 і ΔT_2 .



мал. 4.4

На мал. 4.4 показано два цикли Карно, які здійснює робоче тіло між нагрівником і холодильником з температурами T_1 і T_2 : оборотний цикл (1'–2'–3'–4') і необоротний цикл (1–2–3–4). Їхні термічні коефіцієнти корисної дії дорівнюють:

$$\eta_{об} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.10)$$

$$\eta_{необ} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.11)$$

Отже, ми довели, що термічний коефіцієнт корисної дії необоротного циклу Карно завжди є меншим від термічного коефіцієнта корисної дії оборотного циклу Карно:

$$\eta_{необ} < \eta_{об}, \quad (4.12)$$

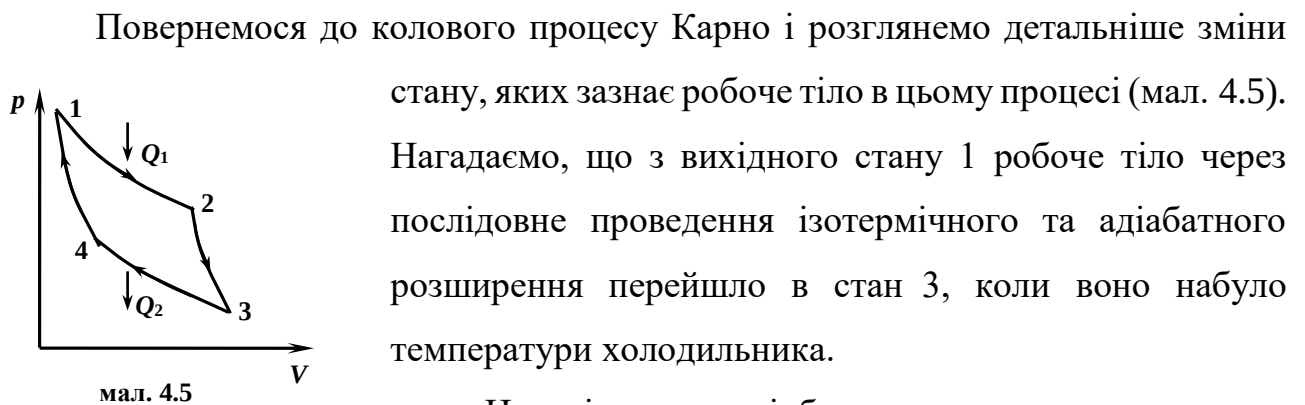
або

$$\frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.13)$$

Умови (4.12) і (4.13) виконуються незалежно від причин необоротності циклу Карно.

4.2. Ентропія

4.2.1. Ентропія – функція стану



Повернемося до колового процесу Карно і розглянемо детальніше зміни стану, яких зазнає робоче тіло в цьому процесі (мал. 4.5). Нагадаємо, що з вихідного стану 1 робоче тіло через послідовне проведення ізотермічного та адіабатного розширення перейшло в стан 3, коли воно набуло температури холодильника.

Ця зміна стану відбулася за рахунок одержання теплоти Q_1 робочим тілом від нагрівника. Кількість теплоти, яку віддало робоче тіло, повернувшись до вихідного стану 1, дорівнює Q_2 , при цьому $Q_2 < Q_1$.

Отже, оборотний перехід одного і того ж тіла від стану 1 до стану 3 і зворотний перехід $3 \rightarrow 1$ супроводжується неоднаковими кількостями одержаної і виділеної теплоти. Це пов'язано з тим, що обидва переходи відбулися різними шляхами: від стану 1 до 3 – розширення відбулося при значно вищому тиску, ніж процес стискання (від стану 3 до 1).

Якщо здійснити перехід зі стану 3 до стану 1 так само, як і прямий перехід, тобто по кривій 3–2–1, а не вздовж кривої 3–4–1, то кількість теплоти, затраченої при прямому переході, буде дорівнювати кількості теплоти, відданої при зворотному переході.

Звідси випливає висновок: кількість теплоти, яку потрібно надати тілу або забрати від нього при переході від одного стану до іншого, не визначається однозначно початковим і кінцевим станом, а істотно залежить від способу здійснення цього переходу. Інакше кажучи, кількість теплоти Q не є функцією

стану системи, як, наприклад, внутрішня енергія. На це вказує і перше начало термодинаміки:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4.14)$$

Але якщо кількість теплоти Q_1 , одержана тілом від нагрівника при температурі T_1 , і Q_2 , яку тіло передало холодильнику при температурі T_2 , не дорівнюють одна одній, то відношення цих кількостей теплоти до відповідних температур, при яких вони були одержані або віддані, чисельно дорівнюють одна одній:

$$\left| \frac{Q_1}{T_1} \right| = \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| \text{ або } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (4.15)$$

В оборотному циклі Карно сума зведених теплот дорівнює нулю (Клаузіус, 1854 р.), оскільки

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ або } 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\text{Тоді } \left| \frac{Q_1}{T_1} \right| = \left| \frac{Q_2}{T_2} \right|.$$

Нагадаємо, що за теоремою Карно тепловим машинам за умови, що в них є спільні нагрівник і холодильник, відповідає нерівність $\eta_{необ} < \eta_{об}$.

Тоді рівняння, яке виражає суму зведених теплот для довільного циклу Карно, можна записати так:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \text{ або } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (4.15')$$

Одержаний вираз формулюють так: сума зведених теплот в оборотному циклі Карно дорівнює нулю, а в необоротному – менша від нуля.

Зауважимо, що зведеною теплотою називають відношення кількості теплоти, якою обмінюється робоче тіло з нагрівником і холодильником, до їх абсолютних температур.

Рівняння (4.15') називається нерівністю Клаузіуса для циклу Карно.

Для нескінченно великої кількості елементарних циклів Карно можна записати нерівність Клаузіуса в інтегральній формі:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (4.15'')$$

Отже, рівняння (4.15) свідчить про рівність зведених теплот, що їх отримало і віддало робоче тіло під час колового процесу.

Ця особливість теплоти дає можливість ввести особливу термодинамічну величину – ентропію, яка має фундаментальне значення у фізиці. Важливість цієї величини визначається тим, що вона є функцією стану, а також тим значенням, яке вона має в усіх процесах у природі, зокрема, в процесі перетворення теплоти на роботу.

Можна показати, що коли система у результаті певних змін стану оборотним шляхом переходить зі стану A у стан B , то сума зведених кількостей теплоти, тобто величина $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$, не залежить від шляху, по якому відбувається перехід від A до B . Для цього достатньо показати, що при коловому процесі, коли початковий і кінцевий стани збігаються, цей інтеграл дорівнює нулю, тобто:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.16)$$

Розглянемо цикл Карно (мал. 4.6), розбитий адіабатами на елементарні цикли. Якщо їх пронумерувати від 1 до z (z – число елементарних циклів), то для циклу з номером n згідно з (4.15) можна записати:

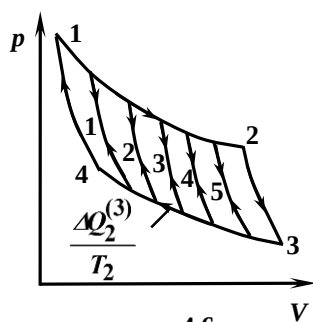
$$\frac{\Delta Q_1^{(n)}}{T_1} + \frac{\Delta Q_2^{(n)}}{T_2} = 0, \quad (4.17)$$

де $\Delta Q_1^{(n)}$ і $\Delta Q_2^{(n)}$ – теплота, одержана і віддана в n -му елементарному циклі.

Виписавши такі суми для всіх частин загального циклу, додамо їх. Перейшовши до границі, знаходимо:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.18)$$

Звернемо увагу на те, що рівняння (4.15) справедливе лише для циклу



мал. 4.6

Карно, а рівняння (4.18) справджується вже для

будь-якого оборотного циклу. Це пояснюється тим, що довільний оборотний цикл можна розбити сім'єю ізотерм та адіабат на сукупність цілого ряду елементарних циклів Карно.

З математичного аналізу відомо, що коли є лінійний інтеграл типу (4.18), то підінтегральний вираз повинен бути повним диференціалом деякої функції.

Отже, одержавши інтеграл (4.18), можна говорити, що для оборотного циклу елементарна зведена теплота $\frac{\delta Q}{T}$ є повним диференціалом деякої функції, яку ввів Клаузіус (1866) і назвав ентропією:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (4.19)$$

Це, зі свого боку, означає, що при будь-якому оборотному, неколовому процесі значення $\int \frac{\delta Q}{T}$ не залежить від шляху, яким відбувається процес. А це дає нам право стверджувати, що величина S є функцією стану системи і її зміна $S_B - S_A$ при оборотному переході системи від стану A до стану B дорівнює

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.20)$$

Зміст ентропії як функції стану стає зрозумілішим, якщо рівняння (4.18) переписати з врахуванням (4.19), тобто

$$\oint dS = 0. \quad (4.21)$$

Як і внутрішня енергія, ентропія є функцією параметрів системи p, T, V ; вона може бути подана трьома залежностями:

$$S = S(T, V), \quad S = S(T, p), \quad S = S(p, V). \quad (4.22)$$

Ентропія має розмірність теплоємності.

Рівняння (4.22) можна записати ще й так:

$$\left. \begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ S &= \sum_{i=1}^n S_i \end{aligned} \right\} \quad (4.23)$$

Найточніше розуміння ентропії дає таке формулювання: ентропія є такою функцією стану системи, диференціал якої пов'язаний з елементарною теплотою у будь-якому процесі співвідношенням:

$$\delta Q = T dS. \quad (4.24)$$

З погляду математичного аналізу це рівняння цікаве тим, що величина δQ , яка не є повним диференціалом, оскільки Q не є функцією стану, стає повним диференціалом після ділення її на T . Величина $1/T$ виступає інтегруючим множником для δQ .

На практиці завжди треба знати не саму величину S , а тільки її зміну при зміні стану системи. Тому нульове значення ентропії можна приписувати будь-якому стану системи. Приймають, що при $T = 0$ ентропія системи дорівнює нулю.

Щоб обчислити ентропію системи у даному стані, потрібно систему перевести з цього стану у нульовий стан (але оборотним шляхом) і обчислити інтеграл $\int \frac{\delta Q}{T}$ вздовж цього шляху.

Аналогічно знаходять зміну ентропії. Згідно з (4.20), щоб визначити різницю значень ентропії системи у двох її рівноважних станах A і B , потрібно перевести систему яким-небудь оборотним процесом зі стану A у стан B і обчислити інтеграл $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ для цього процесу.

Використавши рівняння (4.19) і рівняння першого начала термодинаміки, одержимо:

$$TdS = dU + \delta A. \quad (4.25)$$

Рівняння (4.25) має назву термодинамічної тотожності. Його часто ще називають другим началом термодинаміки для оборотних процесів.

4.2.2. Зміна ентропії при оборотних і необоротних процесах

а) оборотний процес.

Розглянемо замкнуту систему, для якої $\delta Q = 0$. Тоді

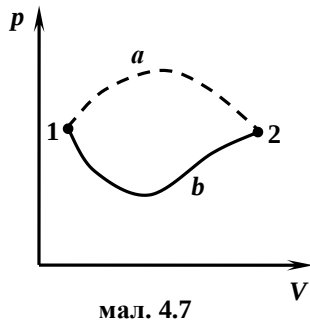
$$\frac{\delta Q}{T} = dS \text{ і } dS = 0 \text{ або } S_2 - S_1 = 0, \quad S_2 = S_1 = \text{const}, \quad (4.26)$$

оскільки $\delta Q = 0$.

Отже, при всіх оборотних процесах, що відбуваються в ізольованій системі ($\delta Q = 0$) ентропія залишається сталою ($dS = 0$).

Якщо тіло одержує від джерела теплоту δQ , то ентропія джерела зменшується на $\frac{\delta Q}{T}$, але на таку ж величину збільшується ентропія даного тіла. Через це ентропія усієї системи при оборотній передачі тепла залишається сталою;

б) необоротний процес.



Розглянемо довільний цикл, що складається з двох процесів: необоротного $1 - a - 2$ і оборотного $2 - b - 1$. Такий цикл є необоротним. Для нього можна записати:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0,$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0.$$

Але для оборотного процесу:

$$\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2, \text{ тоді } \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 < 0, \quad S_2 - S_1 > \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{або } dS > \frac{\delta Q}{T}, \text{ або } TdS > \delta Q.$$

Отже, можна записати, що коли $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$, то

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{і} \quad \delta Q \leq TdS. \quad (4.27)$$

Знак “>” відповідає необоротним процесам, а знак “=” відповідає оборотним процесам.

4.2.3. Термодинамічні тотожності

Аналітичний вираз другого закону термодинаміки для нескінченно малого процесу має вигляд (4.27). Тоді використавши, що $\delta Q = dU + pdV$ або $\delta Q = dI - Vdp$, де $I = U + pV$, нерівність (4.27) перепишеться так:

$$\left. \begin{aligned} TdS &\geq dI - Vdp \\ TdS &\geq dU + pdV \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

Ці нерівності об’єднують перший та другий закони термодинаміки і називаються термодинамічними тотожностями. Вони справедливі як для ідеальних, так і реальних газів та пари, а також для оборотних і необоротних процесів.

4.2.4. Зміна ентропії ідеального газу

Знайдемо вираз для зміни ентропії системи, стан якої в оборотному процесі визначається двома незалежними параметрами. Для цього використаємо термодинамічні тотожності (4.28), попередньо пригадавши такі співвідношення:

$dU = C_V dT$ і $dI = C_p dT$ (оскільки $I = U + pV$, але $I = U + RT$, тоді $I = C_V T + RT = C_p T$).

Знайдемо зміну ентропії dS :

$$\left. \begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \\ dS &= C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

Взявши до уваги, що $\frac{p}{T} = \frac{R}{V}$ і $\frac{V}{T} = \frac{R}{p}$, рівняння (4.29) запишуться так:

$$\left. \begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV \text{ або } S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ dS &= C_p \frac{dT}{T} - \frac{R}{p} dp \text{ або } S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \right\} \quad (4.30)$$

Рівняння (4.30) дають можливість знайти зміну ентропії ідеального газу, якщо його стан задається параметрами T, V, p .

Знайдемо вираз для зміни ентропії ідеального газу, коли його стан задається лише параметрами V і p . Для цього продиференціюємо рівняння стану і запишемо його у вигляді:

$$pdV + Vdp = RdT. \quad (4.31)$$

Підставивши (4.31) у рівняння (4.29), одержимо:

$$\begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV = C_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \right) + \frac{R}{V} dV = \\ &= (C_V + R) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Проінтегрувавши (4.32), знайдемо:

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.33)$$

Отже, якщо термодинамічний процес протікає ізобарично, то $\delta Q = c_p dT$ і

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.34)$$

якщо $C_p = \text{const}$.

Для ізохоричного процесу:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.35)$$

якщо $C_V = \text{const}$.

Якщо процес відбувається ізотермічно, то

$$S_2 - S_1 = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.36)$$

Відомо, що кипіння і кристалізація рідин відбуваються при постійних температурах, при цьому агрегатні перетворення рідина – пара або рідина – твердий стан відбуваються з поглинанням (виділенням) теплоти переходу $r(\lambda)$. Ці фазові перетворення супроводжуються зміною ентропії:

$$S_2 - S_1 = \frac{r}{T} \quad \text{і} \quad S_2 - S_1 = \frac{\lambda}{T}, \quad (4.37)$$

де r – теплота пароутворення, λ – теплота кристалізації.

4.2.5. Закон зростання ентропії

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$, тоді з нерівності $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ одержуємо, що $dS \geq 0$. (4.38)

Знак нерівності належить до необоротного процесу. При будь-якому необоротному процесі в ізольованій системі ентропія завжди зростає. Підкреслимо, що ентропія окремих тіл у системі може зменшуватися, збільшуватися і залишатися незмінною під впливом процесів, що відбуваються у системі, але ентропія ізольованої системи при необоротних процесах може тільки збільшуватися.

А. Теплопровідність

Якщо в ізольованій системі є два тіла A і B з температурами T_A і T_B , причому $T_A > T_B$, то від тіла A до тіла B буде відбуватися необоротна передача теплоти.

Розглянемо випадок, коли тіла A і B мають великі маси. Нехай від тіла A до тіла B перейшла деяка кількість теплоти δQ і за цей час температура тіл практично не змінилась внаслідок їх великих мас. Тоді ентропія тіла A зменшується на величину $\frac{\delta Q}{T_A}$, а тіла B – збільшується на $\frac{\delta Q}{T_B}$.

Зміна ентропії усієї системи:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\delta Q}{T_B} - \frac{\delta Q}{T_A} = \delta Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) = \delta Q \left(\frac{T_A - T_B}{T_A \cdot T_B} \right) > 0. \quad (4.39)$$

V_1, p_1	V'_1
------------	--------

Б. Зміна ентропії при розширенні ідеального газу в порожнечу ($\delta Q = 0$)

Відомо, що при розширенні газу в порожнечу його температура не змінюється ($dT = 0$) (мал. 4.8). Запишемо вирази ентропії для обидвох станів газу. Ентропія газу в об'ємі V_1 дорівнює

$$S_1 = C_V \ln T + R \ln V_1 + \text{const.}$$

Ентропія газу в об'ємі V_2 :

$$S_2 = C_V \ln T + R \ln V_2 + \text{const}$$

Тоді зміна ентропії:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ але } V_2 > V_1, \text{ тоді } S_2 > S_1.$$

Оскільки, що $\delta Q = 0$, зміна ентропії газу відбувається у результаті зміни його густини, тобто внаслідок розсіювання речовини, а не теплообміну.

В. Оборотний цикл Карно

Знайдемо вираз для зміни ентропії ΔS усієї замкненої системи, яка працює за оборотним циклом Карно:

$$\Delta S_{об.К.} = \Delta S_{р.т.} + \Delta S_H + \Delta S_X + \Delta S_{с.р.}, \quad (4.40)$$

де $\Delta S_{р.т.} = 0$ (зміна ентропії робочого тіла дорівнює нулю, оскільки робоче тіло повертається у початковий стан, а ентропія є функцією стану); $\Delta S_H = -\frac{|Q_1|}{T_1}$ (нагрівник *віддає* кількість теплоти Q_1 , тому $Q_1 < 0$); $\Delta S_X = \frac{|Q_2|}{T_2}$ (холодильник *одержує* кількість теплоти Q_2 , тому $Q_2 > 0$); $\Delta S_{с.р.} = 0$ (споживач роботи, наприклад, поршень, *одержує* енергію у вигляді роботи, а не кількість теплоти. Коли ж виходити з формули Больцмана, що $S = k \ln W$, де k – стала Больцмана, W – термодинамічна ймовірність, то для механічних рухів, які завжди є впорядковані ($W = 1$), $S = 0$).

Ентропія характеризує міру безладного теплового руху. W – термодинамічна ймовірність цього макростану, кількість мікростанів (способів), якими він реалізується. На відміну від математичної ймовірності, яка є завжди меншою від одиниці, термодинамічна ймовірність виражається великими числами.

$$\text{Отже, } \Delta S_{об.К.} = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} = 0, \quad (4.41)$$

тоді $S_{об.К.} = \text{const.}$

Ентропія замкненої системи, що виконує оборотний цикл Карно, не змінюється.

Г. Необоротний цикл Карно

Згідно з проведеними вище розрахунками ΔS усієї системи можна, як і раніше, записати:

$$\Delta S_{p.m.} = 0, \Delta S_H = -\frac{|Q'_1|}{T_1}, \Delta S_X = \frac{|Q'_2|}{T_2} \text{ і } \Delta S_{c.p.} = 0.$$

Тоді

$$\Delta S_{необ.К.} = -\frac{|Q'_1|}{T_1} + \frac{|Q'_2|}{T_2}. \quad (4.42)$$

Але використавши теорему Карно, що $\left| \frac{|Q'_1| - |Q'_2|}{|Q'_1|} \right|_{необ.К.} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, одержуємо:

$$-\frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} < -\frac{T_2}{T_1} \text{ або } \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} > \frac{T_2}{T_1} \text{ і } \frac{|Q'_2|}{T_2} - \frac{|Q'_1|}{T_1} > 0. \quad (4.43)$$

Підставивши (4.43) в (4.41), одержимо:

$$\Delta S_{необ.К.} > 0. \quad (4.44)$$

Отже, ентропія замкнутої системи, яка виконує необоротний цикл Карно, зростає.

Для необоротних процесів у замкнутих системах ентропія, як показує дослід і теорія, завжди зростає, і ця властивість притаманна ентропії так само, як енергії властиво зберігатися при будь-яких процесах у замкнутих системах.

Через те, що енергія має властивість зберігатися у замкнутій системі, вона не може бути тією функцією, що показує, у якому напрямку йдуть процеси у такій системі; знання енергії не дає можливості відрізнити один від одного початковий і кінцевий стани. А ентропія, яка у природних процесах завжди зростає, дає можливість зробити висновок, який напрямок процесу можливий, а який ні, який стан є початковим, а який – кінцевим.

Зростання ентропії у будь-якому процесі триває не безмежно, а лише до певного максимального значення, яке можливе для даної системи. Це максимальне значення ентропії відповідає стану рівноваги і після того, як цього стану досягнуто; будь-які його зміни без зовнішнього впливу припиняються.

Ентропія як функція стану істотно відрізняється від енергії. У той час як енергію не можна ні створити, ні знищити, ентропія може створюватися і вона

постійно створюється у будь-якому процесі переходу до стану рівноваги. Але один раз створена, вона вже не може бути знищена: зворотний процес із зменшенням ентропії відбуватися не може.

4.2.6. Зростання ентропії і деградація енергії

Покажемо, що зростання ентропії при необоротних процесах призводить до зменшення роботоздатності системи, тобто до деградації енергії.

Розглянемо необоротний коловий процес. Припустимо, що в ізольованій системі здійснюється прямий цикл Карно з температурами T_1 і T_2 . Робота циклу буде дорівнювати:

$$A = \eta Q_1 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \quad (4.45)$$

Нехай одночасно здійснюється і необоротний цикл Карно (теплота Q_1 передається робочому тілу при температурі T_1' , яка є нижчою від T_1 на $\Delta T = T_1 - T_1'$). Робота цього циклу буде дорівнювати:

$$A' = \eta' Q_1 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1'}\right). \quad (4.46)$$

Оскільки $T_1' < T_1$, то $\eta' < \eta$; через це $A' < A$, тобто у результаті переходу теплоти на нижчий температурний рівень одержується втрата роботи (деградація енергії). Ця втрата дорівнює

$$A - A' = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1'}\right) = Q_1 T_2 \left(\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_1}\right). \quad (4.47)$$

Ентропія системи у результаті переходу теплоти Q_1 від нагрівника з температурою T_1 до робочого тіла з температурою T_1' змінюється на

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1'} - \frac{Q_1}{T_1} = Q_1 \left(\frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_1}\right). \quad (4.48)$$

Але $T_1 > T_1'$, тому $\Delta S > 0$, тобто у системі, що розглядається, ентропія зросла. Тоді використавши (4.48) і (4.47), одержимо:

$$\Delta A = A - A' = T_2 \Delta S. \quad (4.49)$$

Отже, зменшення роботи пропорційне до збільшення ентропії ΔS . Одержаний зв'язок між зростанням ентропії і зменшенням роботи системи є властивий для усіх необоротних процесів. Рівняння (4.49) називають рівнянням Гюї-Стодоли.

4.2.7. Ентропія і безладдя

Як уже зазначалося, теплова енергія тіла – це енергія хаотичного, безладного руху його молекул. Цією хаотичністю тепловий рух молекул відрізняється від макроскопічного механічного руху тіла, коли молекули, які входять до його складу, рухаються впорядковано.

При поступальному русі тіла, наприклад, усі його молекули рухаються з тією ж швидкістю, яка накладається на швидкості їх хаотичного теплового руху.

Отже, перетворення теплової енергії на механічну зводиться до перетворення хаотичного теплового руху в рух впорядкований. А перетворити механічну енергію у теплову означає перетворити енергію порядку в енергію безладну. Перетворити впорядкований рух у хаотичний набагато легше, ніж здійснити зворотне перетворення. Розглянемо такий приклад. Маємо ящик з чорними і білими кульками, укладеними так, що в кожній половині ящика лежать кульки одного кольору. Достатньо цей ящик кілька разів потрусити, щоб кульки у ньому перемішалися і розмістилися безладно. Просте струшування перетворило “порядок” у розміщенні кульок у “безлад”.

Однак потрусивши аналогічно ящик, неможна знову впорядкувати кульки так, щоб у кожній половині ящика розміщувалися кульки одного кольору. Звичайно є можливим, що після якогось чергового поштовху встановиться порядок. Проте, така випадкова подія є малоймовірною. Безлад практично утворюється кожним порушенням, а порядок – тільки одним з дуже багатьох.

Зіткнення між молекулами “трясуть” систему і викликають у ній безладдя навіть, якщо у певний момент у системі був порядок.

Якщо, наприклад, дві частини тіла будуть при різних температурах, то такий стан є впорядкованішим, ніж стан, при якому його температура всюди однакова.

Аналогічно, якщо у посудині, розділеній перегородкою, є два різні гази, то такий стан є впорядкованішим, ніж стан суміші цих газів тощо.

Будь-який природний процес завжди відбувається так, що система переходить у стан з більшою невпорядкованістю: температури самі вирівнюються, гази самі перемішуються і т. п.

Подібність між мірою неупорядкованості системи і її ентропією очевидна. Тому природно вважати ентропію мірою неупорядкованості системи. А отже, стан з більшою неупорядкованістю характеризується більшою термодинамічною ймовірністю, ніж більш впорядкований стан.

З цим пов'язана і необоротність теплових процесів: вони протікають так, що “непорядок” у системі збільшується, а також той факт, що будь-який вид енергії у кінцевому результаті переходить у тепло, оскільки тепла енергія – це енергія безладних рухів. Натомість інші види енергії пов'язані з впорядкованими рухами.

Підсумовуючи все сказане про ентропію, перерахуємо ще раз її основні властивості:

- ентропія є функцією стану;
- ентропія замкнутої системи залишається сталою, якщо система зазнає оборотної зміни стану;
- ентропія замкнутої системи, яка необоротно змінює свій стан, зростає;
- для обчислення ентропії системи у даному стані відносно певного стану, взятого за нульовий, потрібно обчислити інтеграл $\int \frac{\delta Q}{T}$ при довільному оборотному процесі, який переводить цю систему з даного стану у нульовий;
- максимальне значення ентропії система має у стані рівноваги;
- ентропія безпосередньо пов'язана з ймовірністю стану. Зростання ентропії системи при необоротній зміні її стану означає, що система переходить до свого ймовірнішого стану;
- ентропія є мірою неупорядкованості системи;
- зростання ентропії при необоротному процесі означає, що енергія, яку має система, стає менш доступною для перетворення її у механічну роботу. Ентропія є мірою деградації енергії. У стані рівноваги, коли ентропія досягла максимального значення, енергія системи взагалі не може бути перетворена в роботу.

4.3. Друге начало термодинаміки

Коли механічна енергія переходить у теплоту, то цей процес відбувається дуже просто: вся механічна енергія повністю перетворюється у теплоту. Коефіцієнт корисної дії тоді завжди дорівнює одиниці.

Зворотний процес перетворення теплоти на механічну роботу значно складніший. Навіть у теплової машини, яка працює за циклом Карно, коефіцієнт корисної дії завжди менший від одиниці. Теплота, взята від джерела, не може бути цілком перетворена на роботу.

Розглянемо процес перетворення теплоти у механічну роботу детальніше. Нехай маємо посудину з ідеальним газом. Припустимо, що друге начало термодинаміки не діє. Виберемо момент, коли газ самовільно збереться в якійсь частині об'єму посудини, стане стиснутим і дамо йому змогу розширитись (примусивши виконати роботу з переміщення поршня). Після цього будемо чекати, доки газ знову збереться в іншій частині посудини і, знову розширившись, виконає роботу. Такі цикли можна повторювати багато разів.

Отже, на цьому принципі можна побудувати циклічно діючу машину, єдиним результатом дії якої є виконання роботи і охолодження теплового резервуару, яка по суті є “вічним двигуном”. Адже цей двигун не суперечить закону збереження енергії. Робота тут виконується не з “нічого”, а за рахунок теплоти, яку газ одержує від середовища, що його оточує.

Оскільки запаси енергії в атмосфері, у водах морів і океанів, у земній корі можна вважати невичерпними, то така машина практично не буде відрізнятися від вічного двигуна.

Описана гіпотетична теплова машина, дія якої полягає тільки в тому, що в ній тепло виконує механічну роботу, називається за Освальдом вічним двигуном другого роду, на відміну від вічного двигуна першого роду, у якому, порушуючи закон збереження енергії, створюється більше роботи, ніж було затрачено теплоти.

К. к. д. вічного двигуна другого роду дорівнював би одиниці, оскільки при ізотермічному процесі ($dT = 0$): $\delta Q = \delta A$.

Але насправді така машина працювати не може. Ми марно чекатимемо, щоб молекули самостійно зібралися в частині об'єму посудини: така самодовільна концентрація молекул має супроводжуватися зменшенням ентропії. А такі процеси – неможливі.

Зауважимо, що тут йдеться про неможливість циклічної машини, яка весь час повторює процес перетворення теплоти у роботу. Це дуже важливо, оскільки таке одноразове перетворення можливе – воно не суперечить ні першому, ні другому началу термодинаміки.

Іноді друге начало термодинаміки формулюють у вигляді твердження про неможливість вічного двигуна другого роду.

Друге начало термодинаміки дає відповідь і на питання про те, що потрібно для того, щоб циклічна теплова машина могла діяти.

Ми не можемо просто забирати за допомогою робочого тіла тепло від джерела (нагрівника) і перетворювати його на роботу, бо такий процес супроводжується зменшенням ентропії нагрівника (робоче тіло здійснює коловий процес і його ентропія залишається незмінною).

Отже, потрібно мати систему, яка буде складатися не з двох тіл – нагрівник і робоче тіло, а з трьох, при цьому роль третього тіла полягає у тому, щоб його ентропія збільшувалася принаймні на величину, на яку зменшується ентропія нагрівника в результаті забирання від нього тепла. Щоб ентропія третього тіла збільшувалася, йому потрібно надавати частину теплоти, взятої у нагрівника. Цим третім тілом є холодильник. У цих умовах ентропія системи нагрівник – робоче тіло – холодильник залишається сталою, а це вже задовольняє другий принцип термодинаміки, що забороняє лише процеси, які протікають зі зменшенням ентропії.

У реальній тепловій машині не можна забезпечити повністю оборотні процеси на всіх стадіях циклу. Тому ентропія не залишається сталою, а зростає. Це, зі свого боку, означає, що в реальній тепловій машині холодильнику доводиться передавати більше теплоти, ніж та, яка визначається рівністю: $\frac{Q_1}{T_1} =$

$$\frac{Q_2}{T_2}.$$

Збільшення ентропії взагалі означає, що теплота стає менш доступною для перетворення її в механічну роботу. Зростання ентропії неначе знецінює теплову енергію, зменшує можливість перетворювати її в механічну роботу.

Принципово неможливо циклічно діючою машиною перетворити в роботу всю теплоту, яку робоче тіло одержало від нагрівника. Частину її обов'язково потрібно передати холодильнику. Це і буде ціною, яку необхідно заплатити за те, що друга частина теплоти буде перетворена на роботу.

Подамо деякі означення другого закону термодинаміки:

- Саді Карно вперше вказав на можливість перетворення теплоти у корисну роботу у двигунах лише при наявності двох джерел теплоти: одного з вищою температурою (нагрівник з температурою T_1) і другого з нижчою температурою (холодильник з температурою T_2);
- Клаузіус: неможливий процес, при якому теплота переходила б самодовільно від холодних тіл до нагрітих;
- Томсон (Кельвін): не вся теплота, одержана від нагрівника, може перейти у роботу, а тільки її частина. Частину теплоти потрібно передати холодильнику;
- Оствальд: неможливо здійснити перпетум мобіле другого роду. Це означає, що неможливо побудувати вічний двигун другого роду, який виконував би роботу за рахунок теплоти, взятої від тіл природи;
- Планк: неможливо побудувати періодично діючий двигун, який здійснював би тільки підняття вантажу і охолодження джерела теплоти. Згідно з цим визначенням, холодному джерелу необхідно віддавати додатково теплоту;
- Больцман: природа прямує від стану менш ймовірного до стану більш ймовірного. Усі природні процеси є переходом від малоїмовірних станів до станів більше ймовірних;
- усі самодовільні процеси необоротні;
- ентропія ізольованої системи прямує до максимуму;
- теплота найхолоднішого тіла у певній системі не може бути джерелом роботи;

- у коловому процесі теплота джерела не може бути цілком перетворена у роботу, частина теплоти обов'язково має бути передана холодильнику;
- енергія ізольованої системи постійно “деградує” (зменшується).

4.4. Поняття про вільну енергію

Відомо, що внутрішню енергію системи не завжди можна використати для перетворення на механічну. Це змушує відрізняти загальну енергію, яку має тіло або система тіл, від тієї її частини, яку в даних умовах можна використати для виконання роботи. Та частина енергії системи, яку в даних умовах можна використати для перетворення на механічну роботу, називається *вільною енергією*.

Внутрішня енергія характеризує стан системи, якщо нас цікавить робота, яку вона може виконати при адіабатному процесі. Робота, виконана при адіабатному процесі, дорівнює зміні внутрішньої енергії.

Вільна енергія повинна характеризувати систему з точки зору її “роботоздатності” при ізотермічній зміні її стану (при зміні об'єму).

Щоб кожному стану можна було приписати деяке числове значення вільної енергії, потрібно певний стан взяти за початок відліку, як це робиться при визначенні потенціальної енергії у механіці. Ця невизначеність абсолютного значення вільної енергії не створює жодних труднощів, бо важливим є не саме значення вільної енергії системи, а лише її зміна, якою і визначається величина роботи.

Якщо позначити вільну енергію системи через F , то нескінченно мала робота δA , яку виконує система при оборотному ізотермічному процесі:

$$\delta A = - \delta F. \quad (4.50)$$

Якщо, наприклад, зміна стану системи зводиться до ізотермічного розширення ($dV > 0$), при якому робота додатна, то знак мінус означає, що при цьому вільна енергія зменшується.

Для ідеального газу при його ізотермічному розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 робота визначається формулою (для одного моля):

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.51)$$

Це означає, що при даній температурі вільна енергія даної маси газу тим більша, чим менший об'єм, який він займає, тобто чим більше газ стиснутий.

Нагадаємо, що внутрішня енергія ідеального газу не залежить від того об'єму, який він займає; один моль газу, стиснутий у балоні, має таку ж саму внутрішню енергію, як і не стиснутий газ при тій самій температурі. Однак стиснутий газ має більшу вільну енергію, оскільки при ізотермічному розширенні він може виконати більшу роботу.

Якщо процес ізотермічної зміни об'єму йде необоротно, то

$$\delta A \leq \delta F, \quad (4.52)$$

де знак нерівності стосується необоротного, а знак рівності – оборотного процесу.

З рівняння (4.28) одержуємо:

$$dU = TdS - \delta A. \quad (4.52)$$

Рівняння (4.52) можна переписати так:

$$\begin{aligned} -\delta A &= dU - TdS = d(U - TS) \quad \text{або} \\ \delta A &= d(U - TS) - SdT = -d(U - TS). \end{aligned} \quad (4.53)$$

При $T = \text{const}$: $SdT = 0$.

Рівність (4.53) показує, що робота δA при ізотермічному процесі дорівнює зміні деякої функції $U - TS$. Ця величина і є вільною енергією F системи:

$$F = U - TS. \quad (4.54)$$

Вільна енергія є функцією стану (як різниця двох функцій стану). Вільна енергія, тобто енергія, яка може створити механічну роботу, дорівнює внутрішній енергії U мінус величина TS .

Величина TS є тією частиною внутрішньої енергії, яка не може бути перетворена у механічну роботу; вона тим більша, чим більша ентропія системи.

Добуток TS одержав назву зв'язаної енергії. Це ніби “знецінена” частина внутрішньої енергії, яка при інших однакових умовах тим більша, чим більша ентропія системи. Тому можна сказати, що ентропія є мірою “знецінення” енергії системи.

Можливі також випадки, коли зміна вільної енергії взагалі не супроводжується виконанням роботи. Це має місце тоді, коли ідеальний газ

розширюється у порожнечу. Температура, а отже, і внутрішня енергія газу також залишаються без змін. Однак вільна енергія газу зменшується, оскільки зменшується робота, яку газ може виконати. Це пов'язано з тим, що процес розширення газу у порожнечу хоча і є ізотермічним, але цілком необоротний.

Було підкреслено, що вільна енергія характеризує стан тіла. Доведемо, що вона справді є функцією стану, що при переході тіла з одного стану до іншого ізотермічно і оборотно виконана робота, яка дорівнює різниці між вільними енергіями тіла у цих станах, не залежить від шляху переходу. Це безпосередньо випливає з того, що при ізотермічному оборотному коловому процесі робота дорівнює нулю.

Припустимо, що тіло може перейти від стану 1 до стану 2 двома різними шляхами (ізотермічними), виконавши на першому шляху роботу A_1 і на другому A_2 . Але у такому разі ми можемо перевести це тіло зі стану 1 у стан 2 одним шляхом і повернути його назад, виконавши коловий процес, другим шляхом. Загальна робота виконана при цьому: $A_1 - A_2 = 0$, а отже: $A_1 = A_2$. Це означає, що робота, яку виконало тіло, залежить тільки від початкового і кінцевого стану тіла. Отже, вільна енергія є функцією стану.

4.5. Статистичний характер другого закону термодинаміки

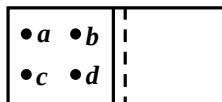
Друге начало термодинаміки стверджує, що необоротні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії тіл, які беруть в них участь. Максимального значення ентропія набуває тоді, коли система перебуває у стані рівноваги. Сама необоротність теплових процесів пов'язана з тим, що перехід до рівноважного стану є найбільш можливим порівняно з іншими переходами. Тому й реалізуються тільки ті зміни стану, в яких система переходить з менш ймовірного у більш ймовірний стан.

На подібність поведінки ентропії та ймовірності, їх зростання при переході до рівноваги звернув увагу Л. Больцман. Він припустив, що між ентропією і логарифмом термодинамічної ймовірності має бути пряма залежність: $S \sim \ln W$. М.Планк встановив, що коефіцієнтом пропорційності є стала Больцмана:

$$S = k \ln W. \quad (4.55)$$

Формула (4.55) має назву формула Больцмана.

Зв'язок між ентропією та ймовірністю дає можливість зрозуміти статистичний характер другого принципу термодинаміки: будь-який процес у природі протікає у напрямку збільшення ймовірності стану системи. Визначимо точніше поняття про ймовірність стану системи. Для цього розглянемо процес вирівнювання тиску газу або його густини.



мал. 4.9

Для наочності нехай газ складається з чотирьох молекул, позначених a, b, c, d , які спочатку перебувають у лівій частині посудини (мал. 4.9).

Унаслідок свого хаотичного руху молекули по-різному можуть розміщуватися у посудині і створювати стани, які зазначені у таблиці.

Стани		Способи утворення станів		Кількість
Кількість молекул зліва	Кількість молекул справа	Молекули, розміщені зліва	Молекули, розміщені справа	однотипних станів – ймовірність W
4	0	$a b c d$	-	1
3	1	$a b c$ $a b d$ $a c d$ $b c d$	d c b a	4
2	2	$a b$ $a c$ $a d$ $b c$ $b d$ $c d$	$c d$ $b d$ $b c$ $a d$ $a c$ $a b$	6
1	3	a b c d	$b c d$ $a c d$ $a b d$ $a b c$	4
0	4	-	$a b c d$	1
Усього станів				16

Уже з цієї моделі газу бачимо, що найімовірнішими станами є стани з однаковою кількістю молекул в обох частинах посудини, тобто стани з однаковою густиною по всьому об'єму.

Що більше молекул буде у газі, то яскравіше проявлятимуться статистичні закономірності в їх поведінці: ймовірність стану з молекулами, зібраними в одній частині посудини, дуже зменшується, а ймовірність стану з рівномірним розподілом молекул по всьому об'єму збільшується. За такими закономірностями відбуваються процеси вирівнювання тиску, температури тощо.

Другий принцип термодинаміки виражає статистичні закономірності величезної сукупності молекул речовини. І ентропія, якою кількісно виражається цей принцип, перебуває у безпосередньому зв'язку з ймовірністю стану системи.

На відміну від першого начала термодинаміки, закону збереження енергії, який виконується для всіх випадків без винятку, другий принцип термодинаміки є суто статистичною закономірністю, яка справджується для системи, що складається з великої, але скінченної, кількості молекул. Якщо кількість молекул незначна, то можуть мати місце відхилення від найімовірнішого стану і явища, які суперечать другому принципу термодинаміки.

Використавши зв'язок між ентропією і ймовірністю, друге начало термодинаміки можна тлумачити ще й так: будь-який процес у природі відбувається так, що система переходить до стану, ймовірність якого більша.

Твердження, що будь-який процес, який відбувається самодовільно, веде до ймовірнішого стану, не означає, що інший напрямок процесу є неможливим. Він тільки стверджує, що перехід системи у стан рівноваги є більш можливим, ніж довільний відхід від рівноважного стану.

Тому друге начало термодинаміки треба розуміти так, що коли система перебуває у певному стані з даною ентропією, то з великою ймовірністю очікуємо, що вона перейде до стану, ентропія якого більша, тобто що найімовірнішою зміною ентропії є її зростання. Отже, закон зростання ентропії не є абсолютним законом природи.

Після того як було сформульоване друге начало термодинаміки деякі фізики (Томсон, Клаузіус) зробили з нього висновок про “теплову смерть” Всесвіту.

Хід їх міркувань був такий: при всіх процесах у природі виділяється теплота (при терті, при проходженні електричного струму, при хімічних реакціях тощо). Кожен вид енергії може повністю переходити в інші види, і тільки тепла

енергія, згідно з другим началом термодинаміки, може переходити в інші види енергії лише частково – частина її завжди залишається у вигляді теплової. Отже, у результаті залишиться тільки один вид енергії – тепла, яка рівномірно розподілиться по Всесвіту. Сонце та зорі погаснуть, і життя на планетах стане неможливим.

Усі подібні твердження є безпідставні і хибні. Дійсно, згідно з другим законом термодинаміки в ізольованій системі відбуваються лише такі процеси, внаслідок яких вона спонтанно переходить у стан термодинамічної рівноваги, а її ентропія досягає максимального значення. Висновок про неминучість “теплової смерті” Всесвіту ґрунтується на поширенні цих тверджень на Всесвіт. Проте уважний аналіз незаперечно доводить, що таке поширення є безпідставним і хибним.

На відміну від першого начала термодинаміки, яке є загальним законом природи, друге начало термодинаміки має певні межі застосування. Воно стосується лише макроскопічних систем, які складаються з величезної кількості молекул. У міру того як зменшується кількість молекул, що утворюють систему, стають помітнішими флуктуації, тобто самодовільні відхилення від стану рівноваги. Отже, до систем з недостатньо великою кількістю молекул друге начало термодинаміки застосувати не можна. Такий висновок уперше зробили у чіткій формі Больцман та Смолуховський, які розвинули статистичне тлумачення другого начала термодинаміки.

Немає також жодних підстав беззастережно поширювати друге начало термодинаміки і на космічний простір. При переході до космічних масштабів поняття, які використовуються при встановленні другого начала термодинаміки (температура, ентропія, ізольована система, термодинамічний стан) втрачають або докорінно змінюють свій зміст.

4.6. Третє начало термодинаміки (теорема Нернста)

Численні досліди показують, що з пониженням температури у будь-якій системі спостерігається тенденція до більшого ступеня впорядкованості. Це засвідчують дослідження будови тіл, їх магнітні властивості та багато інших фактів.

Можна вважати, що впорядкований стан відповідає меншій енергії частинок, з яких утворене тіло, а встановленню порядку при високих температурах перешкоджає тепловий рух.

Якби можна було охолодити тіло до абсолютного нуля температури, коли теплові рухи не можуть завадити встановленню порядку, то у системі встановився б максимально можливий порядок і цьому стану відповідає б мінімальна ентропія.

Але виникає запитання: як буде поводитися тіло при абсолютному нулі, якщо над ним буде виконуватися зовнішня робота? Чи може змінюватися ентропія тіла, яке перебуває при абсолютному нулі?

З багатьох дослідів, які проводилися при низьких температурах, було зроблено важливий висновок: при абсолютному нулі температури будь-які зміни стану відбуваються без зміни ентропії. Це твердження називається теоремою Нернста. Іноді його називають третім началом термодинаміки.

Як ми бачили раніше, ймовірніше трактування поняття ентропії дає змогу зробити висновок про те, що ентропія при абсолютному нулі температури дорівнює нулю, що також не суперечить формулюванню Нернста.

Той факт, що при $T = 0$ і $S = 0$, свідчить, що абсолютний нуль ($F = U - TS$) принципово недосяжний, оскільки легко показати, що якби існувало тіло з температурою, яка дорівнює нулю, то можна було б побудувати вічний двигун, що суперечить другому началу термодинаміки.

Третє начало термодинаміки ще формулюють як принцип недосяжності абсолютного нуля.

З третього начала термодинаміки випливають важливі висновки про поведінку речовини при дуже низьких температурах (теплоємність тіл повинна прямувати до нуля разом з температурою, а при абсолютному нулі вона повинна дорівнювати нулю; коефіцієнт теплового розширення тіл і коефіцієнт стисливості також повинні прямувати до нуля, а при $T = 0$ дорівнювати нулю).

Усе це стосується систем, які перебувають у рівноважному стані. У тіл, які не перебувають у рівноважному стані, ентропія при абсолютному нулі може і відрізнитися від нуля.

Питання для самоконтролю

1. Який процес називається коловим?
2. Що називається тепловою машиною? За яким циклом вона працює?
3. Що називається холодильною машиною? За яким циклом вона працює?
4. Що таке цикл Карно? Зобразіть його.
5. Що називають ККД циклу Карно? Чому він дорівнює?
6. Чому ККД циклу Карно не дорівнює одиниці?
7. Сформулюйте теорему Карно.
8. Які є шляхи підвищення ККД циклу Карно?
9. Дайте означення ентропії. Що таке зведена теплота?
10. Запишіть та поясніть нерівність Клаузіуса.
11. Як змінюється ентропія при оборотних та необоротних процесах?
12. Запишіть термодинамічні тотожності та поясніть їх зміст.
13. Як обчислити зміну ентропії ідеального газу?
14. Покажіть на прикладах закон зростання ентропії.
15. Поясніть, чому зростання ентропії призводить до деградації енергії.
16. Поясніть, чому ентропія є мірою безладдя.
17. Поясніть, в чому полягає фізична суть другого начала термодинаміки.
18. Наведіть приклади означення другого начала термодинаміки.
19. Що називають вільною енергією? Від чого вона залежить? Запишіть формулу та поясніть її.
20. Який існує зв'язок між ентропією і термодинамічною ймовірністю? Запишіть формулу. Поясніть цей зв'язок.
21. Сформулюйте третє начало термодинаміки. Чому не можна досягти абсолютного нуля температури?
22. Яку машину називають вічним двигуном другого роду? Чому таку машину не можна побудувати?

ЛЕКЦІЯ № 5.

РЕАЛЬНІ ГАЗИ

План

- 5.1. Відхилення властивостей реальних газів від законів для ідеальних газів. Сили міжмолекулярної взаємодії.
- 5.2. Рівняння Ван дер Ваальса і його аналіз. Зведене рівняння Ван дер Ваальса.
- 5.3. Внутрішня енергія реального газу. Ефект Джоуля-Томсона.
- 5.4. Рівновага рідини та пари. Вологість.

5.1. Відхилення властивостей реальних газів від законів для ідеальних газів. Сили міжмолекулярної взаємодії

5.1.1. Відхилення властивостей реальних газів від законів для ідеальних газів

У попередніх розділах показано, що рівняння стану ідеального газу досить добре описує властивості газів. У цьому параграфі буде дана відповідь на запитання: а чи справедливе це рівняння в усіх умовах, чи воно є тільки певним наближенням до реальних закономірностей газів?

Відомо, що предмет фізики – це встановлення кількісних співвідношень між величинами, що описують те чи інше явище природи на підставі дослідних даних. Часто такі співвідношення мають наближений характер. Вони справджуються лише при певних умовах, коли значення величин, які входять у ці співвідношення, лежать у конкретних межах, а поза ними є неправильними і треба шукати інші, загальніші, придатні для опису тих явищ, що нас цікавлять. Визначення меж використання того чи того фізичного закону є дуже важливим завданням, оскільки застосування закону поза межами його придатності часто веде до істотних помилок та неправильних висновків.

У фізиці є деякі закони, що мають універсальний характер, тобто виконуються завжди. Серед них, наприклад, закони збереження енергії та імпульсу (для замкнутих систем). Але, наприклад, закон, що визначає силу

внутрішнього тертя, є законом наближеним: сила внутрішнього тертя пропорційна до швидкості руху лише при малих швидкостях.

Рівняння стану також є наближеним. Воно виконується тільки при достатньо малих тисках і тим точніше, чим менший тиск. При підвищенні тиску має місце відхилення від таких законів, як закон Бойля-Маріотта і закон Гей-Люссака, які є прямими наслідками рівняння стану.

Експериментальні дослідження показують, що уже при тиску 100 атм. значення об'єму V газу відрізняється від теоретичного більше, ніж на 7 %. З подальшим збільшенням тиску газу його об'єм все більше відрізняється від значень, обчислених теоретично за рівнянням стану. А при тиску 10000 атм. об'єм газу вже більше, ніж удвічі перевищує те значення, яке мав би, якщо було б справедливе рівняння стану.

Те саме спостерігаємо і для добутку pV , який, згідно з рівнянням стану, має залишатися однаковим при всіх тисках газу. Насправді він при великих тисках зростає, відхиляючись від значення, що одержується з рівняння стану ідеального газу.

Оцінимо межі застосування рівняння стану. Для цього визначимо середню відстань між молекулами газу при нормальних умовах ($T = 273 \text{ K}$ і $p = 1 \text{ атм.}$). Відповідні обчислення ($n_0 = \frac{pN_A}{RT}$) показують, що в одиниці об'єму міститься $n_0 = 2,7 \cdot 10^{25}$ молекул. Вважаючи, що молекули в середньому рівномірно розподілені в просторі, одержуємо, що на ребрі куба довжиною 1 м розміщується $\sqrt[3]{27 \cdot 10^{24}} \approx 3 \cdot 10^8$ молекул. Тоді середня відстань між молекулами повітря при нормальних умовах $\bar{r} = \frac{1}{3 \cdot 10^8} \approx 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$

Ця величина у десятки разів перевищує діаметри самих молекул ($d \sim (2 \div 3) \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Як буде показано нижче, на таких віддальх взаємодія між молекулами практично відсутня.

Отже, при тисках порядку 1 атм та нижчих і при температурах порядку кімнатних та вищих, взаємодією молекул повітря (і інших газів) можна практично знехтувати. При цих умовах повітря (і інші гази) можна розглядати як ідеальний газ, що описується рівнянням стану ($pV = \frac{m}{\mu} RT$).

Однак досліди показують, що реальні гази значно відрізняються своїми властивостями від ідеальних.

Справді, ідеальний газ ми визначили як газ, що складається з молекул, які не взаємодіють між собою, а самі молекули при цьому розглядались як матеріальні точки, тобто ми нехтували їх розмірами і об'ємом.

Відсутність взаємодії між молекулами означає, що на молекули в проміжках між зіткненнями не діють ніякі сили, тобто вони рухаються вільно. Але при зіткненні молекули змінюють свою швидкість, що неможливо зробити без дії сили. Отже, міжмолекулярні сили існують, але вони проявляються тільки при зіткненнях, коли відстані між молекулами дуже малі.

Відсутність об'єму молекул означає, що весь об'єм посудини, у якій рухаються молекули, повністю доступний для руху кожної з них, оскільки всі інші частинки (молекули), будучи матеріальними точками, не займають об'єму. Однак досліди показують, що молекули мають розміри порядку 10^{-10} м.

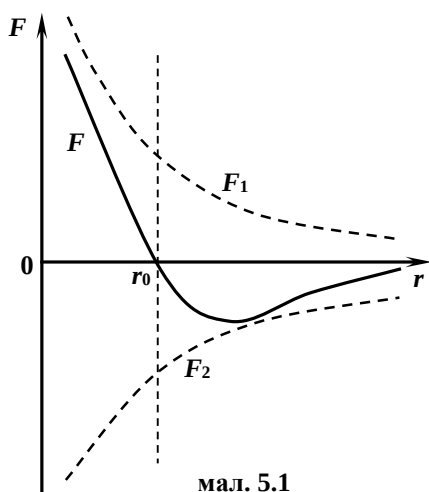
Отже, обидва припущення, покладені в основу теорії ідеального газу, є наближеними. Досліди показують, що при атмосферному тиску середня відстань між молекулами в десять разів перевищує їх власні розміри, а їх загальний об'єм у 2000 разів менший від об'єму, який займає газ. Але при високих тисках (порядку 100 атм) власним об'ємом молекул не можна нехтувати, а сили взаємодії між молекулами вже проявляються не тільки у моменти зіткнень.

5.1.2. Сили міжмолекулярної взаємодії

Молекули газу є складними системами рухомих електричних зарядів. Основна маса і весь додатний заряд молекули знаходиться в її атомних ядрах, лінійні розміри яких $\sim 10^{-15} \div 10^{-14}$ м. Навколо цих ядер відповідними орбітами рухаються електрони. Діаметри електронних орбіт дорівнюють $\sim 10^{-10}$ м, тобто в 10^4 разів більші від діаметрів ядер. Атоми та молекули є досить стійкими і важко деформованими системами. Ця стійкість зумовлена тим, що стани атомів та молекул не можуть змінюватися неперервно: вони можуть приймати тільки дискретний ряд значень.

Молекула загалом електрично нейтральна, оскільки сума додатних і сума від'ємних зарядів у ній дорівнюють одна одній. Через таку компенсацію зарядів різного знаку в атомах та молекулах електричне поле за межами молекули швидко зменшується із збільшенням відстані. Практично воно дорівнює нулю на відстані 2–3 діаметрів молекули.

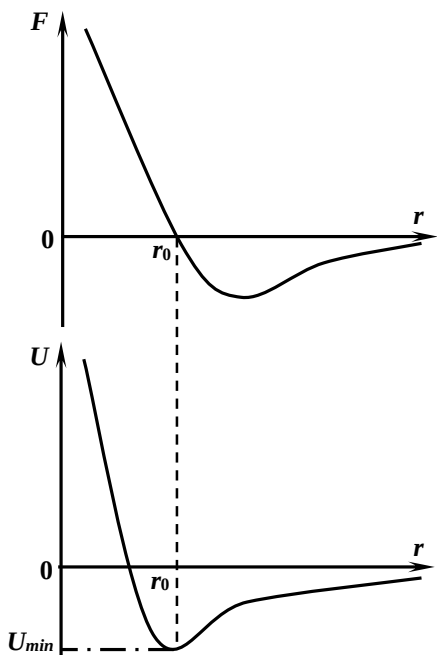
Тому при зближенні двох молекул, коли відстань r між їх центрами є велика порівняно з їх діаметром d , то сила взаємодії між ними прямує до нуля. При подальшому наближенні молекул їх деформація і величина сили притягання зростають. Але коли молекули підійдуть щільно одна до одної, то їх подальше зближення стає уже неможливим. Між електронними оболонками виникають величезні сили відштовхування, які різко збільшуються. Абсолютна величина сил взаємодії буде істотно залежати від конкретної будови молекул. А для несферичних молекул сили взаємодії залежать не тільки від відстані r між центрами молекул, але і від їх взаємної орієнтації. Загальний характер залежності сили взаємодії F від відстані r для будь-яких молекул буде якісно однаковим: притягання на великих відстанях і відштовхування на малих.



На мал. 5.1 показано наближений характер залежності сили відштовхування F_1 і сили взаємного притягання F_2 від відстані r . Додатною є сила відштовхування. На цьому ж малюнку показано результуючу силу F взаємодії двох молекул. При $r = r_0$ сили F_1 і F_2 взаємно урівноважуються і результуюча сила F дорівнює нулю. При $r > r_0$ переважають сили взаємного притягання, а при $r < r_0$ – сили відштовхування.

Отже, r_0 – це та рівноважна відстань між молекулами, на якій вони перебувають при відсутності теплового руху.

Для характеристики взаємодії між двома частинками зручно замість сили F використовувати їх потенціальну енергію U (мал. 5.2), яка пов'язана із силою



мал. 5.2

F рівнянням:

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r}. \quad (5.1)$$

Як видно з мал. 5.2, крива потенціальної енергії $U = U(r)$ має властивий для неї вигляд так званої “потенціальної ями”, яка найбільшу глибину має у положенні рівноваги при $r = r_0$ ($F = 0$, $U = U_{min} < 0$).

Глибина ями $|U_{min}|$ визначає величину роботи, яку потрібно виконати проти сил притягання для того, щоб молекули, які перебувають у рівновазі (при $r = r_0$), можна було

відірвати одну від одної та віддалити їх на нескінченно велику відстань.

5.1.2.1. Взаємодія полярних молекул

Розглянемо природу порівняно слабких (малих) сил притягання, які діють між молекулами реального газу на відстанях порядку $\sim 10^{-7}$ м. Ці сили одержали назву вандерваальсівських за ім'ям вченого Ван дер Ваальса, який вперше одержав наближене рівняння стану реального газу.

Розрізняють три типи вандерваальсівських сил притягання: орієнтаційні сили, індукційні сили та дисперсійні сили.

Орієнтаційні сили пов'язані з наявністю у молекул, що мають несиметричну будову (полярні молекули), так званих дипольних електричних моментів P_l . У результаті взаємодії дипольних моментів двох молекул виникає сила притягання F , яка чисельно дорівнює

$$F = -\frac{4P_l^4}{kT} \frac{1}{r^7}, \quad (5.2)$$

де r – відстань між молекулами, P_l – електричний момент диполя.

Орієнтаційні сили відіграють головну роль у притяганні полярних молекул.

Для відстаней більших, ніж розміри молекул, дія електронів еквівалентна дії їх сумарного заряду, який розміщений у деякій точці всередині молекули. Цю точку називають центром ваги від'ємних зарядів. Аналогічно дія ядер еквівалентна до дії їх сумарного заряду, розміщеного у центрі ваги додатних зарядів.

У відсутності зовнішнього електричного поля центри ваги додатних і від'ємних зарядів можуть або збігатися, або бути зсунутими один відносно одного. У другому випадку молекула еквівалентна до електричного диполя і називається полярною. Молекула, у якої центри ваги зарядів різних знаків при відсутності зовнішнього поля співпадають (молекули не мають власного електричного моменту) називається неполярною.

5.1.2.2. *Взаємодія полярних молекул з неполярними*

Механізм виникнення *індукційних* сил такий. Нейтральна неполярна молекула реального газу перебуває в електричному полі, яке створене іншою полярною молекулою. Дія цього поля викликає зміщення центрів ваги додатних та від'ємних зарядів першої молекули, через що змінюються дипольні електричні моменти молекул і між ними виникають сили притягання, які одержали назву індукційних сил:

$$F_{in} = -12P_l^2 \frac{1}{r^7}, \quad (5.3)$$

де α – поляризованість молекули – величина, яка описує здатність електронної оболонки атома (іона або молекули) зміщуватися під впливом електричного поля. Таке зміщення призводить до появи наведеного дипольного моменту атома $\vec{P}_l = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$, де α і ϵ поляризованість. Поляризованість має розмірність об'єму, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – електрична стала.

5.1.2.3. *Взаємодія неполярних молекул*

Дисперсійні сили. Коливання електронів у даній молекулі (атомі) можуть викликати коливання електронів в іншій молекулі (атомі). Якщо коливання електронів сусідніх молекул відбуваються в однаковій фазі, то це призводить до притягання між ними. Такого виду резонансні сили притягання називаються

дисперсійними. Вони відіграють головну роль при взаємодії неполярних молекул. Сила дисперсійного притягання чисельно дорівнює

$$F_{\text{дис}} = -\frac{9}{2}\alpha^2 J \frac{1}{r^7}, \quad (5.4)$$

J – перший потенціал іонізації атома (або молекули), α – її поляризованість.

З наведеного вище бачимо, що вандерваальсівські сили притягання зменшуються пропорційно $\sim \frac{1}{r^7}$. При відстанях $r \leq 10^{-10}$ м між молекулами виникає особлива квантова взаємодія, яка призводить або до виникнення значних сил відштовхування між молекулами, або до сильного притягання сусідніх атомів чи групи атомів і встановлення між ними нових хімічних (іонних, ковалентних) зв'язків, тобто до виникнення хімічної реакції та утворення нових молекул. Сили відштовхування F_1 зменшуються значно швидше із збільшенням відстані r , ніж вандерваальсівські сили притягання ($F_1 \sim \frac{1}{r^4}$, де $n \geq 9$).

5.1.2.4. Взаємодія неполярних молекул

Речовина може перебувати у твердому, рідкому та газоподібному стані. Ці фізичні стани називають агрегатними. Різниця між ними зовнішньо проявляється так.

Газ займає будь-який доступний для нього об'єм. Рідина зберігає свій об'єм, але вона дуже рухлива і завжди набуває форми посудини, в якій розміщена. Тверде тіло здатне зберігати не тільки об'єм, але й форму. Щоб змінити її, потрібні значні зусилля.

Речовина у твердому стані трапляється переважно у вигляді кристалів, для яких характерна правильна геометрична форма. Але найхарактернішою ознакою кристалів є їх анізотропія, тобто залежність властивостей від напрямків, визначених у кристалах. Рідини і газ, навпаки, ізотропні: їх властивості однакові в усіх напрямках.

При зміні температури поряд із звичайною плавною зміною характеристик речовини (густини, питомого об'єму тощо) спостерігається їх різка стрибкоподібна зміна при переході з одного агрегатного стану в інший.

Агрегатні перетворення відбуваються при певних значеннях температури і тиску, які визначають точку перетворення речовини (точку фазового переходу).

Оскільки середня кінетична енергія хаотичного руху (теплого руху) молекул має порядок kT , то структура будь-якої сукупності молекул та агрегатний стан речовини істотно залежать від співвідношення величини kT і глибини потенціальної ями (потенціальної енергії взаємодії двох частинок) $|U_{min}|$:

а) у граничному випадку низьких температур, коли $kT \ll |U_{min}|$, молекули притягуються одна до одної і розміщуються щільно у певному порядку – речовина буде перебувати у твердому агрегатному стані. Тепловий рух молекул у твердому стані буде проявлятися у вигляді малих коливань молекул біля певних положень рівноваги у просторі;

б) у протилежному граничному випадку високих температур, коли $kT \gg |U_{min}|$, інтенсивний тепловий рух молекул буде перешкоджати об'єднанню молекул в агрегати з декількох частинок. Тому речовина при таких умовах перебуватиме в газоподібному стані;

в) при проміжних температурах, коли $kT \approx |U_{min}|$, завдяки тепловому руху молекули будуть неперервно переміщуватися в просторі, обмінюючись місцями, але не збільшуючи взаємних відстаней на величину, помітно більшу за r_0 . Речовина при цьому перебуватиме у рідкому агрегатному стані.

Отже, довільна речовина залежно від температури може перебувати у твердому, рідкому або газоподібному стані. Температура переходу з одного агрегатного стану в інший залежить від конкретного значення величини $|U_{min}|$ для даної речовини.

В інертних газах (гелій, неон, криптон) $|U_{min}|$ мале. Тому ці гази переходять у рідкий стан тільки при дуже низьких температурах, близьких до абсолютного нуля. А у металах, навпаки, $|U_{min}|$ велике, тому вони перебувають у твердому стані при порівняно високих температурах.

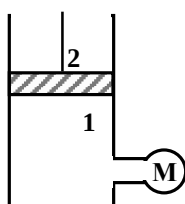
Агрегатний стан речовини залежить не тільки від її температури, але й від об'єму V , який займає система молекул. При достатньо великому значенні V молекули мають можливість віддалятися одна від одної на відстані, на яких

середня енергія сил притягання виявляється достатньо малою порівняно з kT . Тому над твердим тілом і рідиною завжди наявна певна кількість тієї ж речовини у газоподібному стані.

Отже, для зрідження газу його потрібно і охолоджувати, і стискати.

5.2. Рівняння Ван дер Ваальса і його аналіз. Зведене рівняння Ван дер Ваальса

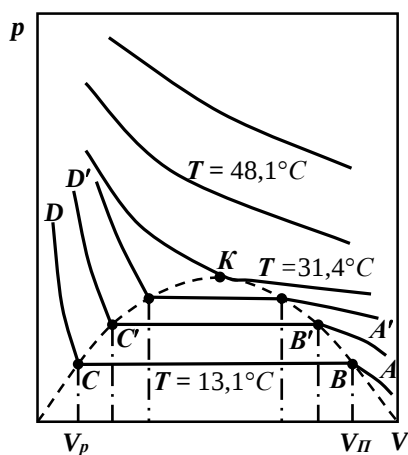
5.2.1. Експериментальні ізоТЕРМИ реального газу



мал. 5.3

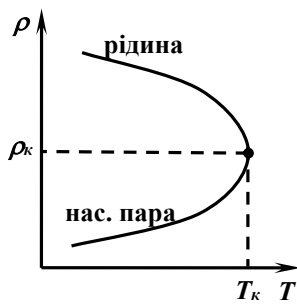
Простий ізоТЕРМІЧНИЙ процес можна здійснити наступним чином. Газ, що перебуває в посудині 1 (мал. 5.3) з рухомих поршнем 2, повільно стискають при постійній температурі, роблячи одночасно відлік тиску p і об'єму V . Результати такого експерименту показані на мал. 5.4 (стискали вуглекислий газ).

При досягненні тиску 49 атм. (який при даній температурі є пружністю насиченої пари) починається конденсація вуглекислоти CO_2 (вітка BC). При подальшому зменшенні об'єму тиск залишається незмінним (горизонтальна ділянка BC ізоТЕРМИ) і все більша частина газу переходить у рідкий стан. У точці C уже весь газ перейшов у рідкий стан і вітка ізоТЕРМИ CD йде дуже круто, що пов'язано з тим, що вже відбувається стиск рідини, стисливість якої дуже мала.



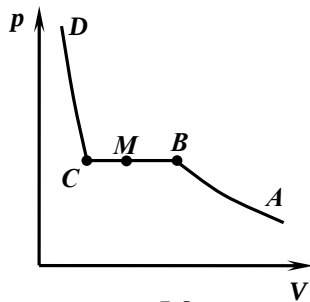
мал. 5.4

ІзоТЕРМИ, які відповідають вищим температурам, мають такий самий вигляд. Але те, що відношення $\frac{V_{газу}}{V_{рід.}}$ з підвищенням температури стає меншим, то на графіку це проявляється у тому, що горизонтальна частина ізоТЕРМИ BC стає дедалі коротшою. Це добре пояснюється температурною залежністю густини речовини (мал. 5.5).



мал. 5.5

Як видно з цього графіка, з підвищенням температури питомі об'єми рідини і пари наближаються одне одного, оскільки перший з підвищенням температури зростає, а другий – зменшується ($\rho_{\text{п}} = \frac{m}{V_{\text{п}}}$, $\rho_{\text{р}} = \frac{m}{V_{\text{р}}}$).



мал. 5.6

І при температурі $T = 31,4^{\circ}\text{C}$ горизонтальна частина ізотерми вуглекислого газу зникає, перетворюючись у точку перегину K

(питомі об'єми рідини та пари стають однаковими). А ізотерма, яка відповідає цій температурі, називається критичною ізотермою. Стан речовини, при якому зникає різниця між рідиною і паром, називається *критичним станом*. Він

характеризується певними параметрами, які називаються критичними: T_k , p_k і V_k .

При температурах, що перевищують критичну, речовину з газоподібного стану не можна перевести у рідкий стан. Збільшення тиску викликає тільки зменшення об'єму (збільшення густини). При температурі, вищій за критичну, наприклад, $48,1^{\circ}\text{C}$, ізотерма вуглекислоти має такий ж самий вигляд, як і ізотерма ідеального газу.

На ділянці BC ізотерми вуглекислота одночасно перебуває у двох агрегатних станах – рідкому та газоподібному. Точка B відповідає початку конденсації CO_2 при ізотермічному стиску, а точка C – закінченню конденсації (мал. 5.6). Навпаки, при ізотермічному розширенні рідкої вуглекислоти точка C відповідає початку кипіння, а точка B – його закінченню.

Інакше кажучи, точка C відповідає стану рідини, що кипить, а точка B – стану так званої сухої насиченої пари. У довільному стані M на ділянці BC вуглекислота виступає у вигляді суміші рідини, що кипить, і сухої насиченої пари. Таку суміш називають вологою паром.

З підвищенням температури різниця у властивостях між рідиною та її парою зменшується. При цьому поверхневий натяг рідини зменшується. При деякій температурі, як показано вище, яку називають температурою абсолютного кипіння (критична температура), різниця між рідиною та її парою зникає, а коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює нулю. Критична температура для більшості газів досить низька (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Речовина	T_k, K	$p_k,$ атм
Вуглекислий газ	304,1	73
Кисень	155,3	49,7
Азот	126,1	33,5
Водень	33,1	12,8
Гелій	5,2	2,26
Повітря	132,4	
Водяна пара	647	217,7

5.2.2. Рівняння Ван дер Ваальса

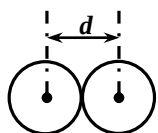
Вище показано, що в інтервалі середніх температур і низьких тисків газів виконуються закони Бойля-Маріотта, Гей-Люссака та рівняння стану. Гази, що перебувають у таких умовах, називаються ідеальними.

Відхилення реальних газів від закону Бойля-Маріотта проаналізував Ван дер Ваальс у трактаті “Про неперервність газоподібного і рідкого станів” (1873). Він запропонував поправки до рівняння стану ідеальних газів і одержав узагальнене рівняння стану газів (ідеальних та реальних), яке згодом було назване його ім’ям.

а) *Поправка на недоступний об’єм.* Ця поправка наближено враховує реальну картину сил відштовхування. Молекула ідеального газу, що перебуває у посудині, може знаходитися у будь-якій точці посудини. Молекула реального газу не може знаходитися у тих місцях посудини, де розміщені $N - 1$ молекули, для них є доступною тільки та частина всього об’єму, яка дорівнює $V_0 - b$ (V_0 –

об'єм одного моля речовини). Ван дер Ваальс врахував власний об'єм молекул газу, замінивши у рівнянні стану ($pV_0 = RT$) повний об'єм, який займає один моль газу, на так званий “вільний” об'єм $V'_0 = V_0 - b$, де b – поправка Ван дер Ваальса для одного моля газу.

Зробимо оцінку недоступного об'єму b . Для цього будемо вважати, що газ не є дуже великої густини і ймовірністю потрійних співударів між молекулами можна знехтувати.



мал. 5.7

Для кожної пари взаємодіючих молекул недоступною є та частина об'єму, в якій відстань між центрами молекул дорівнює d (мал. 5.7). Отже, для центрів обидвох молекул недоступним виявляється сферичний об'єм, радіус якого дорівнює d , тобто об'єм, що дорівнює 8 об'ємам молекули. У розрахунку на одну

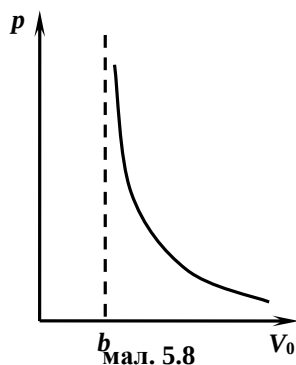
молекулу недоступним буде об'єм, що дорівнює початковому об'єму молекули:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi d^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi (2r)^3 \cdot \frac{1}{2} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4V^*,$$

де V^* – власний об'єм молекули.

Тоді повний недоступний об'єм для всіх N молекул:

$$b = 4V^*N. \quad (5.5)$$

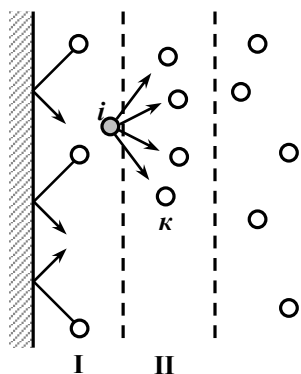


мал. 5.8

З урахуванням поправки b рівняння стану для одного моля реального газу запишеться так:

$$p_1 = \frac{RT}{V_0 - b}. \quad (5.6)$$

На мал. 5.8 подано ізоТЕРМИ газу, що описуються рівнянням (5.6). З малюнка бачимо, що ізоТЕРМИ цього рівняння мають вигляд гіпербол, у яких тиск безмежно зростає при $V_0 \rightarrow b$. Отже, p_1 – це тиск, який буде чинити газ на стінки посудини, якщо врахувати тільки поправку на власний об'єм молекул.



мал. 5.9

б) *Поправка на міжмолекулярну взаємодію.* Як показано вище, сила тиску газу на стінки посудини є результатом численних зіткнень молекул з твердою поверхнею. Тому тиск ідеального газу прямо пропорційний

концентрації молекул $n = \frac{N}{V}$ у шарі **I**, який безпосередньо прилягає до стінки (мал. 5.9). Внаслідок притягання молекул, які співударяються зі стінкою, всіма іншими молекулами газу цей тиск зменшується на деяку величину p_i . Оскільки сили взаємодії молекул істотно зменшуються із збільшенням відстані між ними, то практично потрібно врахувати притягання першого шару молекул тільки одним сусіднім шаром **II**. Сила цього притягання (розрахована на одиницю площі) пропорційна до концентрації молекул в обидвох шарах, тобто $p_i \sim \frac{N}{V_0} \cdot \frac{N}{V_0}$.

Увівши коефіцієнт пропорційності, одержуємо:

$$p_i = \alpha \frac{N^2}{V_0^2} = \frac{a}{V_0^2}, \quad (5.7)$$

де $a = \alpha N^2$ залежить від конкретної будови молекул, які взаємодіють, тобто від природи газу. Об'єднавши другу поправку з першою, одержимо рівняння, яке описує стан реального газу:

$$p = \frac{RT}{V_0 - b} - p_i \quad \text{або} \quad \left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT. \quad (5.8)$$

Рівняння (5.8) одержало назву рівняння Ван дер Ваальса для одного моля реального газу. Для довільної маси газу, взявши до уваги, що $V = \frac{m}{\mu} V_0$, рівняння Ван дер Ваальса має вигляд:

$$\left(p + \frac{m}{\mu} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (5.9)$$

Оскільки при виведенні цього рівняння було зроблено ряд припущень, то на нього потрібно дивитись як на наближене рівняння стану реального газу. Це рівняння добре описує якісну картину зміни стану реального газу, але від нього не слід очікувати дуже високої точності кількісних результатів. Для одержання точніших значень тиску p потрібно величини a і b вважати не сталими, а складними функціями температури і густини, або до правої частини рівняння (5.9) додавати ряд доданків, які містять додаткові константи.

При виведенні рівняння (5.9) припускалося, що в об'ємі за час зміни стану системи кількість молекул не змінюється. Насправді ж, у багатьох реальних речовинах відбувається об'єднання або розпад окремих молекул (явище асоціації і дисоціації).

При виведенні рівняння Ван дер Ваальса також не були враховані сили відштовхування, які виникають при великих тисках. Тому в області значних тисків рівняння Ван дер Ваальса не виконується.

Сьогодні існує багато модифікацій рівняння Ван дер Ваальса. Усі вони є двопараметричними, оскільки містять дві константи **a** і **b**, які беруть з експериментальних даних. Основними з них є:

- рівняння Бертло:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT; \quad (5.10)$$

- друге рівняння Дітерічі:

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT; \quad (5.11)$$

- перше рівняння Дітерічі:

$$p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}; \quad (5.12)$$

- рівняння Редліха-Квонга:

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)}\right)(V - b) = RT; \quad (5.13)$$

- рівняння Камерлінг-Оннеса:

$$pV = RT + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8}, \quad (5.14)$$

де **B, C, D, E, F** – функції температури;

- рівняння Бітті і Бріджмена:

$$p = \frac{RT}{V^2} \left(V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right) \left(1 - \frac{c}{VT^n} \right) - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right), \quad (5.15)$$

де **a, b, c, A₀, B₀, n** – емпіричні константи;

- рівняння Вуколовича-Новикова:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \left(1 - \frac{A_1(T)}{V-b} - \frac{A_2(T)}{(V-b)^2} - \dots \right), \quad (5.16)$$

де **A₁, A₂, ...** – функції, які залежать від температури.

5.2.3. Аналіз рівняння Ван дер Ваальса

Помноживши всі члени рівняння Ван дер Ваальса на спільний множник, надамо йому такого вигляду:

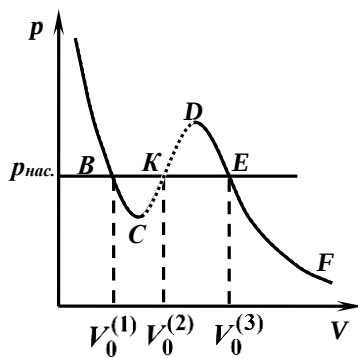
$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad | \times V_0^2,$$

$$(pV_0^2 + a)(V_0 - b) = RTV_0^2 \text{ або}$$

$$pV_0^3 - (pb + RT)V_0^2 + aV_0 - ab = 0. \quad (5.17)$$

Рівняння (5.17) має три дійсні корені або один дійсний і два комплексно-спряжені корені, що не мають фізичного змісту.

При високих температурах T вираз $\frac{a}{V_0^2} \rightarrow 0$ і з рівняння (5.8) випливає, що ізотерми реального газу мають тільки одне дійсне значення об'єму V . При низьких температурах T уже не можна знехтувати поправкою на сили притягання $\frac{a}{V_0^2}$ і рівняння (5.17) має три дійсних корені, як показано на мал. 5.10.



мал. 5.10

Найменший з цих коренів $V_0^{(1)}$ відповідає стану з великою густиною і малою стисливістю – стану рідини.

Ізотерма ABC круто зростає і для невеликої зміни об'єму потрібно сильно підвищити тиск.

Найбільший з трьох коренів $V_0^{(3)}$ відповідає стану з низькою густиною і легкою стисливістю – стану газу. Ізотерма DEF йде порівняно полого, об'єм і тиск газу обернено пропорційні. Проміжний корінь $V_0^{(2)}$ лежить на зростаючій вітці CD ізотерми, яку на малюнку показано пунктиром, і яка відповідає абсолютно нестійким станам.

Важливо зазначити, що якісна картина зміни станів речовини передається рівнянням Ван дер Ваальса цілком правильно. Поряд зі стійкими станами це рівняння передбачає та правильно описує також нестійкі стани перегрітої рідини і перенасиченої пари.

5.2.4. Зведене рівняння Ван дер Ваальса

Недоліком рівняння Ван дер Ваальса є те, що воно змінюється від речовини до речовини, оскільки до нього входять параметри a і b , які залежать від природи речовини. Але поправки a і b , а також R можна виключити з цього рівняння, використавши для цього критичні параметри речовини:

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k V_k}{T_k}, \quad b = \frac{1}{3} V_k, \quad a = 3 p_k V_k^2. \quad (5.18)$$

Взявши до уваги (5.18), рівняння (5.8) запишемо так:

$$p = \frac{RT}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2} = \frac{8}{3} \frac{p_k V_k}{T_k} \frac{T}{\left(V_0 - \frac{1}{3} V_k\right)} - \frac{3 p_k V_k^2}{V_0^2}$$

$$\text{або } \frac{p}{p_k} = 8 \frac{T}{T_k} \frac{V_k}{3 V_0 - V_k} - \frac{3 V_k^2}{V_0^2}.$$

$$\text{Тоді } \frac{p}{p_k} + 3 \left(\frac{V_k}{V_0}\right)^2 = 8 \frac{T}{T_k} \frac{V_k}{V_k \left(3 \frac{V_0}{V_k} - 1\right)}$$

$$\text{або } \left[\frac{p}{p_k} + 3 \left(\frac{V_k}{V_0}\right)^2 \right] \cdot \left[3 \frac{V_0}{V_k} - 1 \right] = 8 \frac{T}{T_k}. \quad (5.19)$$

Введемо такі заміни:

$$\frac{T}{T_k} = \theta, \quad \frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{V_0}{V_k} = \omega, \quad (5.20)$$

де θ , π , ω – зведена температура, тиск і об'єм, відповідно. Тоді рівняння (5.19) набуде вигляду:

$$\left[\pi + \frac{3}{\omega^2} \right] [3\omega - 1] = 8\theta. \quad (5.21)$$

Рівняння (5.21) називається зведеним рівнянням Ван дер Ваальса. З (5.21) випливає, що коли взяти дві речовини, які відрізняються хімічною природою, при відповідних температурах і відповідних тисках, тобто за однакових θ і π , то й відповідні об'єми цих речовин будуть однакові.

5.2.5. Критичні параметри речовини

Аналізуючи теоретичні ізотерми реального газу, одержані на основі рівняння Ван дер Ваальса, робимо висновок, що, починаючи з певної, своєї для кожної речовини, температури T_k при будь-якому тиску дійсним залишається тільки один розв'язок рівняння Ван дер Ваальса (мал. 5.10). Ця температура, як було вже сказано, називається критичною. Коли підвищується температура, то точки, які відповідають розв'язкам рівняння $V_0^{(1)}$, $V_0^{(2)}$, $V_0^{(3)}$, все більше зближаються, зливаючись при критичній температурі в одну, позначену точкою K . Ця точка називається критичною. Для відповідної ізотерми точка K є точкою перегину. У цій точці всі три дійсні розв'язки рівняння Ван дер Ваальса збігаються. Похідна $\frac{dp}{dv}$ у точці K дорівнює

нулю. У точці перегину і друга похідна $\frac{d^2p}{dV^2}$ повинна дорівнювати нулю. Тоді продиференціювавши рівняння (5.8), одержуємо:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp}{dV} &= -\frac{RT}{(V_0-b)^2} + \frac{2a}{V_0^3} \\ \frac{d^2p}{dV^2} &= \frac{2RT}{(V_0-b)^3} - \frac{6a}{V_0^4} \end{aligned} \right\} \quad (5.22)$$

У критичній точці, тобто при умові $T = T_k$, $V_0 = V_{0k}$, ці вирази повинні дорівнювати нулю:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{RT_k}{(V_{0k}-b)^2} + \frac{2a}{V_{0k}^3} &= 0 \\ \frac{2RT_k}{(V_{0k}-b)^3} - \frac{6a}{V_{0k}^4} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.23)$$

І разом з рівнянням Ван дер Ваальса, записаним для точки K :

$$p_k = \frac{RT_k}{V_{0k}-b} - \frac{a}{V_{0k}^2}, \quad (5.24)$$

вони утворюють три рівняння з невідомими p_k , V_{0k} , і T_k .

Розв'язок системи рівнянь (5.23) і (5.24) дає наступне:

$$V_{0k} = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27bR}. \quad (5.25)$$

Отже, коли відомі константи Ван дер Ваальса a і b , можна знайти критичні параметри p_k , V_{0k} , T_k і, навпаки, за відомими критичними параметрами можуть бути знайдені значення констант p_k , V_{0k} , T_k Ван дер Ваальса.

З виразів для критичних параметрів випливає, що

$$p_k V_{0k} = \frac{3}{8} RT_k, \quad (5.26)$$

у той час як рівняння стану ідеального газу дає таку рівність:

$$p_k V_{0k} = RT_k. \quad (5.27)$$

5.3. Внутрішньої енергія реального газу. Ефект Джоуля-Томсона

5.3.1. Внутрішня енергія реального газу

У випадку ідеального газу внутрішня енергія одного моля визначається за формулою:

$$U_i = \frac{i}{2} RT = C_V T, \quad (5.28)$$

де C_V – молярна теплоємність газу, T – його температура.

Як було показано вище, при аналізі властивостей реального газу вже не можна нехтувати силами міжмолекулярної взаємодії. З урахуванням цих сил внутрішня енергія реального газу записується так:

$$U_p = U_i + \phi, \quad (5.29)$$

де U_i – внутрішня енергія ідеального газу, ϕ – енергія, яка враховує взаємодію між молекулами. Енергію взаємодії ϕ знайдемо, використавши вираз для додаткового тиску p_i , що входить у рівняння Ван дер Ваальса ($p_i = \frac{a}{V_0^2}$). Тоді

$$\phi = \int p_i dV = \int \frac{a}{V_0^2} dV = -\frac{a}{V_0} + \phi_0. \quad (5.30)$$

При $V \rightarrow \infty$ (у випадку ідеального газу): $\phi \rightarrow 0$ і $\phi_0 = 0$. Тому внутрішню енергію одного моля реального газу обчислюємо за формулою:

$$U_p = C_V T - \frac{a}{V_0}, \quad (5.31)$$

а внутрішню енергію довільної маси реального газу:

$$U_p = \frac{m}{\mu} \left(C_V T - \frac{m a}{\mu V} \right). \quad (5.32)$$

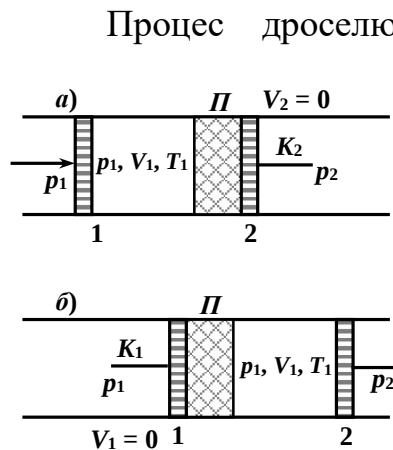
5.3.2. Ефект Джоуля-Томсона

Учені Д.Джоуль і В.Томсон у 1853–1862 роках досліджували процес дроселювання газів. Суть цього процесу полягає у тому, що газ адіабатно розширюється від одного постійного тиску до іншого постійного тиску без виконання ним зовнішньої роботи. Для цього у добре теплоізований трубі розміщують корок з вати. З одного боку від нього газ перебуває під тиском p_1 , а з іншого – під тиском p_2 , причому $p_1 > p_2$. Внаслідок різниці тисків газ “протискується” через корок, розширюючись адіабатно.

Оскільки при дроселюванні не виконується робота над зовнішніми тілами, то таке розширення газу відбувається необоротно.

Покажемо, що дроселювання газу є ізоентальпним процесом ($H = U + pV = \text{const}$).

При дроселюванні газ не виконує зовнішньої роботи, тому робота розширення газу витрачається на роботу проти внутрішніх сил (сил міжмолекулярного притягання).



мал. 5.11

Процес дроселювання газу показано на мал. 5.11. У трубці з теплоізолюваними стінками, яка розділена на дві частини пористою перегородкою, можуть рухатися два поршні. На початку експерименту один моль деякого реального газу займає об'єм V_1 між лівим поршнем і перегородкою Π при температурі T_1 і тиску p_1 . Правий поршень щільно прилягає до перегородки Π і перебуває під тиском p_2 (мал. 5.11, а) У процесі експерименту лівий поршень під тиском p_1 повільно протискає газ через перегородку. При цьому правий поршень переміщується під тиском p_2 (мал. 5.11, б). У результаті цього весь газ буде справа від перегородки, займаючи об'єм V_2 при температурі T_2 і тиску p_2 . Знайдемо співвідношення між температурами T_1 і T_2 .

Згідно з першим началом термодинаміки у процесі дроселювання газу:

$$\delta Q = dU + \delta A, \text{ але } \delta Q = 0, \text{ тоді}$$

$$0 = U_2 - U_1 + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \text{ або } p_1 V_1 + U_1 = p_2 V_2 + U_2 = H = \text{const} \quad (5.33)$$

З рівняння (5.33) випливає, що у випадку ідеальних газів ефект Джоуля-Томсона дорівнює нулю, бо для них виконується закон Бойля-Маріотта:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \text{ тому, виходячи з (5.33), одержуємо:}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0.$$

Отже, при дроселюванні ідеального газу його температура не змінюється (має місце нульовий ефект Джоуля-Томсона).

Для простоти міркувань будемо вважати, що у лівому циліндрі (до розширення) газ реальний, а у правому циліндрі (після розширення) газ ідеальний (об'єм V_2 істотно збільшився). Тоді використавши рівняння (5.33) та рівняння стану ідеального і реального газів, запишемо:

$$\begin{aligned} p_1 V_1 + U_1 &= p_2 V_2 + U_2, \\ \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) &= RT_1 \quad \left| \quad \begin{aligned} p_2 V_2 &= RT_2 \\ U_2 &= C_V T_2 \end{aligned} \right. \\ U_1 &= C_V T_1 - \frac{a}{V_1} \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$V_1 p_1 + \frac{a}{V_1} - p_1 b - b \frac{a}{V_1^2} = RT_1 \text{ або}$$

$$V_1 p_1 + \frac{a}{V_1} - b \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) = RT_1. \quad (5.35)$$

Звідки

$$V_1 p_1 = RT_1 + \frac{RT_1}{V_1 - b} b - \frac{a}{V_1}, \text{ бо } p_1 + \frac{a}{V_1^2} = \frac{RT_1}{V_1 - b}. \quad (5.36)$$

Урахувавши (5.34)–(5.36), рівняння (5.33) перепишемо так:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 + RT_2 \quad \text{або}$$

$$C_p T_1 - \frac{2a}{V_1} + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} = C_p T_2. \quad (5.37)$$

$$\text{Тоді } C_p (T_2 - T_1) = RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \quad \text{або}$$

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (5.38)$$

З рівняння (5.38) випливає, що знак ефекту Джоуля-Томсона визначається виразом у дужках, а саме:

якщо $RT \frac{b}{V-b} > \frac{2a}{V}$, то $\Delta T > 0$ (від'ємний ефект Джоуля-Томсона);

$RT \frac{b}{V-b} < \frac{2a}{V}$, то $\Delta T < 0$ (додатний ефект Джоуля-Томсона);

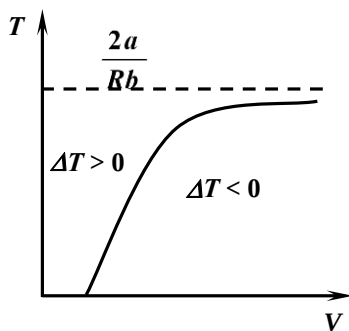
$RT \frac{b}{V-b} = \frac{2a}{V}$, то $\Delta T = 0$ (нульовий ефект Джоуля-Томсона).

Зміна знаку ΔT відбувається при температурі, яка називається температурою інверсії T_i :

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \frac{V-b}{V} \approx \frac{2a}{Rb}. \quad (5.39)$$

Температура інверсії для всіх газів значно вища від критичної ($T_i \approx 6,7 T_{кр}$).

У координатах TV температура інверсії утворює криву, яка розділяє додатне і від'ємне явище Джоуля-Томсона (мал. 5.12). Температура інверсії T_i прямує до значення $\frac{2a}{Rb}$, якщо V прямує до безмежності.



мал. 5.12

Явище Джоуля-Томсона має широке практичне застосування. Додатне явище використовується у техніці зрідження газів і одержання низьких температур.

Оскільки критичні температури для більшості речовин перевищують 50 K , то для таких речовин температура інверсії перевищує кімнатну

температуру (біля 300 K), і їх зрідження відбувається без попереднього охолодження. Але для водню і гелію критичні температури дуже низькі. Дослід Джоуля-Томсона, виконаний з цим газом при 300 K , показав, що вони нагріваються. Але при достатньому попередньому їх охолодженні (для водню можна використати рідкий азот, для гелію – рідкий водень) і ці гази можна перевести у рідкий стан (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2

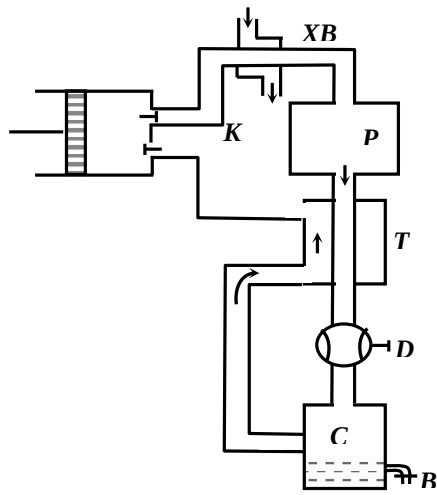
Газ (речовина)	p_k , атм	T_k , K	T_i , K	t_i , °C	Температура кипіння		Температура тверднення, °C
					K	°C	
Гелій	2,26	5	34	-233	4,2	-268,9	не
Водень	12,8	32	216	-57	20,28	-252,9	14,4
Азот	33,5	128	865	592	77,3	-195,8	63,14
Кисень	49,7	154	1040	767	90,0	-183	54,36
Вуглекислий газ (CO ₂)	3	04	050	777	94,7	-78,5	
Водяна пара	17,7	47	370	097	73,15	100	

T_i , t_i – взяті при нормальному атмосферному тиску.

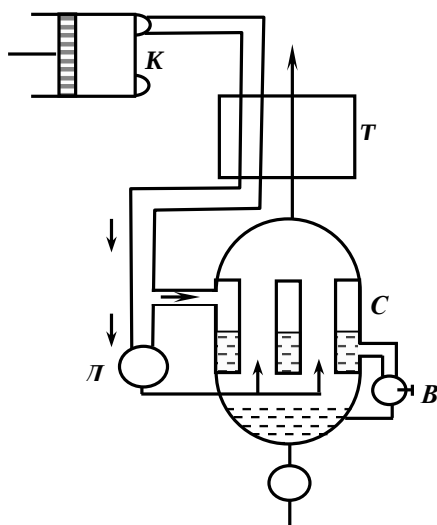
5.3.3. Зрідження газів і одержання низьких температур

Як видно з мал. 5.4, для зрідження газів їх потрібно охолоджувати до температури нижчої, ніж критична. Тому речовини з високими значеннями T_k (яка вища від кімнатної) легко перетворити у рідину. Для речовин з низькими значеннями T_k , наприклад, для водню ($T_k = -250^\circ\text{C}$), у нас немає природних джерел низької температури. Достатньо низьких температур можна досягнути лише штучним шляхом. Для зрідження таких газів їх можна попередньо охолодити не шляхом передачі тепла холоднішому тілу, а змушуючи гази виконувати роботу проти внутрішніх або зовнішніх сил.

В історично першій машині для зрідження газів у технічних масштабах



мал. 5.13



мал. 5.14

(машина Лінде) для охолодження газів до температури, нижчої від критичної T_k , використовувався метод дроселювання (мал. 5.13).

Компресор K засмоктує повітря і стискає його до тиску $\sim 200 \text{ атм.}$ Оскільки при майже адіабатичному стиску повітря нагрівається, то його пропускають через холодильник X , який охолоджується проточною водою. Під тиском 200 атм. повітря є реальним газом і в ньому при кімнатних температурах переважають сили притягання, тобто молекули перебувають на відстанях $> r_0$. Стиснуте повітря, пройшовши холодильник, потрапляє у резервуар з великим об'ємом (так званий ресивер P) для ліквідації або зменшення поштовхів тиску, які створює компресор K . З ресивера повітря під високим тиском йде внутрішньою трубою

теплообмінника T і проходить через кран з вузьким отвором (дросель) D у резервуар низького тиску. При різкому зменшенні тиску після дроселя від 200 атм. до 1 атм. повітря розширюється, відстань між молекулами і потенціальна енергія їх взаємодії збільшується. Це збільшення відбувається за рахунок зменшення кінетичної енергії хаотичного руху молекул, тобто за рахунок охолодження газу.

Унаслідок порівняно малої величини роботи, виконаної проти внутрішніх сил притягання, одноразового розширення замало для пониження температури до критичної. Тому охолоджене повітря повертається назад до компресора і, нагріваючись до кімнатної температури, охолоджує наступну порцію стиснутого повітря, що йде внутрішньою трубою теплообмінника. Так, ця наступна порція повітря попередньо охолоджується і при подальшому дроселюванні її

температура стає нижчою, ніж у першій порції. Через 6–8 годин після запуску установки температура дросельованого повітря понижується настільки, що його частина ($\sim 5\text{--}6\%$) перетворюється у рідину, а решта потоку продовжує повертатися у теплообмінник. Рідке повітря, з конденсатора C , через кран B виливається у дьюарівські посудини для зберігання чи транспортування.

Велика робота, затрачена на попередній стиск газу, робить машину Лінде малоекономічною. Через це в сучасних холодильних машинах для зрідження газів самі гази виконують зовнішню роботу і віддають свою енергію у спеціальних машинах, які називають детандерами.

На мал. 5.14 показано схему з так званим турбодетандером. Компресор K стискає повітря лише до $5\text{--}6\text{ атм.}$ Стиснуте повітря йде через теплообмінник T , де попередньо охолоджується зустрічним потоком незрідженого повітря. Далі цей потік ділиться на дві частини.

Невелика його частина йде безпосередньо в конденсатор C , а основний потік поступає в турбодетандер D . У турбодетандері стиснуте повітря, вдаряючись об лопатки турбіни, змушує її виконувати роботу. При цьому його тиск понижується до атмосферного й температура понижується додатково на деяку величину ΔT . Розширене й охолоджене повітря потрапляє у конденсатор C , піднімається трубами вгору і виходить через теплообмінник T назовні.

Стиснуте повітря, яке не проходило через детандер, потрапляє у міжтрубний простір конденсатора, де охолоджується зустрічним потоком повітря і перетворюється у рідину. Рідке повітря пропускається через дросель B у конденсатор. При зменшенні його тиску частина рідкого повітря випаровується і піднімається вгору, а внаслідок затрати на це прихованої теплоти випаровування, рідина, що залишилася, охолоджується до температури, при якій пружність насиченої пари не перевищує 1 атм.

Рідке повітря має при атмосферному тиску температуру -180°C . При його випаровуванні насамперед випаровується азот і залишається рідкий кисень. Таким шляхом можна відокремити один від одного основні складові атмосферного повітря і використовувати їх в подальшому для різних цілей.

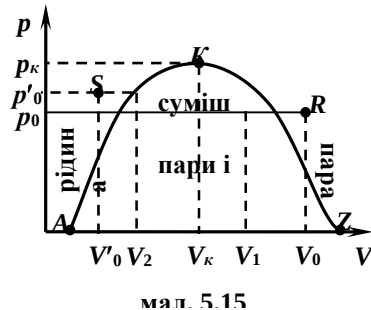
5.4. Рівновага рідини та пари. Вологість

5.4.1. Рівновага рідини та пари. Властивості насиченої пари

На прикладі вищерозглянутого явища конденсації газів (вуглекислоти) було показано, що можуть існувати два різні стани однієї і тієї ж речовини при одних і тих самих температурі та тиску. Ці стани відрізняються властивостями, насамперед густиною.

Якщо система поділяється на однорідні частинки, які межують одна з одною і перебувають у різних фізичних станах, то ці частинки називають фазами системи.

Коли дві або більше різних фаз речовини при деяких температурі і тиску існують одночасно, стикаючись одна з одною, і якщо при цьому маса однієї з фаз не збільшується за рахунок іншої, то говорять про фазову рівновагу. А перехід речовини з однієї фази в іншу називають фазовим переходом або фазовим перетворенням. Кількість фаз, які можуть перебувати у рівновазі, залежить від складу речовини.



мал. 5.15

Розглянемо фазовий перехід рідина – пара (або пара – рідина). Якщо в ізотермах реального газу з'єднати точки переходу пари у рідину та рідини у пару, тобто точки B , B' та C , C' , ..., то утвориться

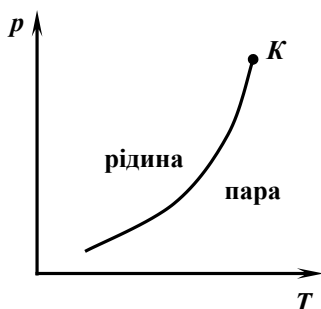
плавна крива з максимумом, зображеним на мал. 5.15.

Будь-яка точка R з координатами p_0 і V_0 , розміщена справа від вітки KZ , відповідає газоподібному стану через те, що питомий об'єм V_0 є більшим за той об'єм V_1 , при якому починається перехід у рідкий стан при цьому ж тиску p_0 .

Аналогічно точка S з координатами p'_0 і V'_0 , як і будь-яка інша точка, розміщена зліва від вітки AK , відповідає рідкому стану: питомий об'єм V'_0 є меншим за питомий об'єм V_2 , при якому закінчується процес конденсації. А всі точки, що лежать всередині (під кривою) AKZ , відповідають двофазним станам, тобто станам, при яких одночасно існують рідина і насичена пара над нею. Точка K відповідає критичному стану речовини.

Для перетворення речовини з газоподібного у рідкий стан при даній температурі її потрібно стиснути, якщо ця температура є нижчою від критичної. Якщо ж температура вища від критичної, то речовину потрібно попередньо охолодити. При такому перетворенні речовина повинна пройти через проміжну область двофазного стану, коли пара та рідина існують і межують одна з одною.

Як уже зазначалося, рівновага рідкої і газоподібної фаз, тобто рівновага між рідиною і її насиченою парою, настає при певних тисках і температурі, нижчій за критичну. Зміна однієї з цих величин, наприклад, температури, викликає і зміну того тиску, при якому можлива фазова рівновага, тобто зміну тиску насиченої пари. Як бачимо з малюнка, при підвищенні температури пружність насиченої пари зростає.



мал. 5.16

На мал. 5.16 показано залежність пружності насиченої пари від температури. Будь-яка точка зліва від зазначеної кривої відповідає рідкому стану, а точки, що перебувають правіше від неї, відповідають газоподібній фазі. Це означає, що пара, стан якої характеризується довільною точкою справа від неї, сконденсується, якщо понизити її температуру, зберігаючи незмінним тиск.

Аналогічно і рідина, стан якої задано координатами будь-якої точки, що перебуває зліва від кривої, перетворюється у пару, якщо підвищити її температуру, зберігаючи сталим тиск. І тільки точки на самій кривій відповідають фазовій рівновазі, тобто одночасному існуванню рідини і насиченої пари над нею.

Крива, точки якої відповідають рівновазі фаз, називається фазовою діаграмою або кривою рівноваги фаз. Вона розділяє області, точки яких відповідають однофазним станам речовини, і є однією з важливих її характеристик. Такі діаграми іноді називають також діаграмами стану. Характерною особливістю кривої рівноваги фаз є те, що вона має кінець, оскільки її не можна продовжити вище від критичної температури. Адже вище від цієї температури немає двох фаз, а тому не може бути і їх рівноваги. Як буде показано нижче, крива рівноваги рідина – пара має і початок.

Тиск насиченої пари при даній температурі залежить також від роду речовини. Аналітично залежність тиску насиченої пари від температури для багатьох речовин описується формулою:

$$p = (l + nt)^4, \quad (5.40)$$

де l і n – сталі, які залежать від роду речовини, t – температура.

5.4.2. Кипіння рідини

Кипінням називається процес інтенсивного випаровування рідини не тільки з її вільної поверхні, а й по всьому об'єму всередину бульбашок, які при цьому утворюються.

Ріст бульбашок пари, тобто кипіння рідини, можливий лише у тому випадку, коли температура рідини є такою, що тиск p насиченої пари всередині бульбашки не менший, ніж тиск, який обчислюється за формулою:

$$p \geq p_0 + \rho gh + \frac{2\alpha}{r}, \quad (5.41)$$

де r – радіус бульбашки, α – коефіцієнт поверхневого натягу, h – висота стовпа рідини над бульбашкою, p_0 – атмосферний тиск.

А тиск всередині бульбашки дорівнює

$$p = p_{н.п.} + p_{пов.}, \quad (5.42)$$

де $p_{н.п.}$ – тиск насиченої пари рідини у бульбашці, $p_{пов.}$ – тиск повітря, яке розчинене у рідині (і є у бульбашці). Доволі часто $p_{н.п.} \gg p_{пов.}$.

Температуру рідини, при якій тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску, називають *температурою кипіння*.

5.4.3. Вологість повітря

Водяна пара у повітрі ненасичена. В одних місцях планети у цей момент швидкість випаровування води переважає над швидкістю конденсації, а в інших – навпаки, переважає конденсація.

Вміст водяної пари у повітрі – його вологість, характеризується рядом величин.

Атмосферне повітря є сумішшю різних газів і водяної пари. Кожен з газів вносить свою частку у сумарний тиск повітря на тіла, що в ньому знаходяться.

Тиск, який чинила б водяна пара, якщо б у повітрі не було інших газів, називається *пружністю водяної пари*. Пружність водяної пари використовують як один з показників вологості повітря. Її вимірюють в одиницях тиску (*Па* або *мм рт. ст.*) ($p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$).

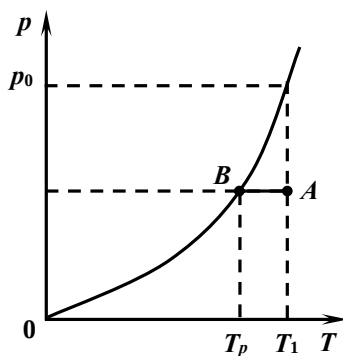
А. Відносна вологість

Знання пружності водяної пари ще нічого не говорить про те, наскільки вона у даних умовах далека від насичення. А саме від цього залежить інтенсивність випаровування води (або її конденсація), а отже, втрата вологи живими організмами.

Тому вводять величину, що показує, наскільки водяна пара при даній температурі далека від насичення – відносну вологість.

Відотною вологістю повітря f називається виражене у процентах відношення пружності p водяної пари, яка є у повітрі при даній температурі, до тиску p_0 насиченої водяної пари при тій же температурі:

$$f = \frac{p}{p_0} \cdot 100\%. \quad (5.43)$$



мал. 5.17

Б. Точка роси

Охолодження ненасиченої пари при сталому тиску перетворить її у насичену пару. У цьому можна переконатись, поглянувши на графік залежності тиску насиченої водяної пари від температури (мал. 5.17).

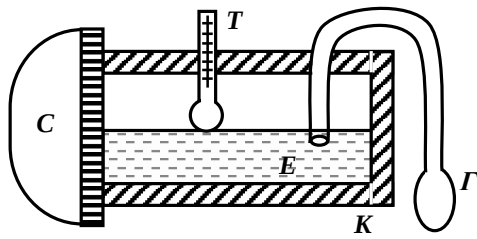
Нехай при T_1 пружність водяної пари дорівнює p_1 . При цьому стан пари на малюнку позначимо точкою A . Якщо пару охолодити до температури T_p при $p = \text{const}$, то вона стане насиченою (точка B). Температуру T_p , при якій водяна пара стає насиченою, називають *точкою роси*. Коли повітря охолоне до точки роси, починається конденсація водяної пари: виникає туман, випадає роса.

Точка роси характеризує вологість повітря, оскільки вона дає можливість визначити пружність водяної пари і відносну вологість. Якщо точка роси відома, то також відома пружність водяної пари p_1 . Її знаходять за допомогою таблиці, у якій подано значення тиску насиченої водяної пари p_0 при різних температурах. Тиск насиченої пари p_0 , що відповідає температурі T_1 , також визначається за допомогою цієї таблиці. А знайшовши тиски p_1 і p_0 , легко обчислити відносну вологість:

$$f = \frac{p_1}{p_0} \cdot 100\% \text{ або } \frac{m}{m_0} = f, \quad (5.44)$$

де m – маса водяної пари, що є в 1 м^3 повітря при даній температурі, m_0 – маса водяної пари, що насичує повітря при даній температурі.

В. Гігрометри



мал. 5.18

Вологість повітря вимірюється за допомогою спеціальних приладів – гігрометрів та психрометрів. Конденсаційний гігрометр (мал. 5.18) дає змогу безпосередньо визначити точку роси. Найпростіший прилад цього типу має таку будову: металева коробка K , яка має одну добре відполіровану поверхню, термометр T , груша G для продування повітрям ефіру E , який заливається у металеву коробку K .

При продуванні повітря через ефір, який є у коробці K , він випаровується і в результаті посудина K охолоджується. Поява роси на відповідній поверхні C вказує на те, що водяна пара, яка є у повітрі, при температурі, що визначається термометром (точка роси), стала насиченою. Знаючи кімнатну температуру повітря і точку роси, можна за таблицею знайти пружність водяної пари і відносну вологість повітря.

Робота іншого гігрометра, волосяного, ґрунтується на властивості знежиреної людської волосини видовжуватися із збільшенням відносної вологості. Людська волосина має на поверхні численні пори, частина яких заповнена пігментом, а частина повітрям. Водяна пара конденсується у порах; вони заповнюються водою, поверхня якої буде плоска. При недостатньому насиченні маємо вгнутий меніск. Сили поверхневого натягу, які зростають зі збільшенням кривизни меніска, стягують стінки пор і довжина волосини

зменшується. Відповідно, при зростанні відносної вологості повітря довжина волосини збільшується.

Г. Психрометр

Психрометр складається з двох термометрів: сухого та вологого. Сухий термометр показує температуру повітря. Чим більша відносна вологість, тим менше випаровується вода з вологого термометра і тим вища його температура. При 100% відносній вологості вода взагалі не випаровується і температури сухого та вологого термометрів однакові.

За різницею температур обидвох термометрів за допомогою спеціальних таблиць можна визначити відносну вологість повітря.

Від величини вологості повітря залежить інтенсивність випаровування вологи з поверхні шкіри людини. А випаровування вологи має велике значення для підтримування температури тіла людини. Нормальною відотною вологістю є вологість порядку 50–60 %.

Присутність сторонніх газів зовсім не впливає на властивості насиченої водяної пари. Але присутність газів має значний вплив на швидкість випаровування. Це пояснюється тим, що частинки пари повинні прокладати собі шлях між частинками газу, зазнаючи на своєму шляху тим більше співударів, чим більший тиск газу. Отже, швидкість випаровування залежить від того, який тиск має пара рідини, що міститься над її поверхнею. Маса пари m , яка виникає протягом *однієї секунди* над одиницею площі поверхні рідини, пропорційна до різниці тиску насиченої пари P цієї рідини при даній температурі і тиску пари p над даною рідиною у даний момент:

$$m = k(P - p), \quad (5.45)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, що залежить від природи рідини.

Питання для самоконтролю

1. Які гази називають ідеальними? Які – реальними?
2. При яких умовах виконується рівняння стану ідеального газу та інші закони для ідеальних газів?
3. Які існують сили міжмолекулярної взаємодії? Як вони залежать від відстані між молекулами?

4. Від чого залежить агрегатний стан речовини?
5. Зобразіть експериментальну ізотерму реального газу та поясніть її.
6. Який стан газу називають критичним? Як змінюються ізотерми реального газу при зміні його температури?
7. Запишіть рівняння Ван дер Ваальса. Поясніть фізичний зміст поправок ***a*** і ***b***, що є у ньому?
8. Який фізичний зміст зведеного рівняння Ван дер Ваальса?
9. Які параметри називаються критичними? Який їх зв'язок з поправками ***a*** і ***b***?
10. Як обчислити внутрішню енергію реального газу?
11. Що називають дроселюванням газу?
12. У чому полягає фізичний зміст ефекту Джоуля-Томсона?
13. Що називають температурою інверсії? Від чого вона залежить?
14. Які є методи одержання низьких температур?
15. Поясніть принцип дії машини Лінде.
16. Поясніть принцип дії машини Капіци.
17. Що називають фазовою рівновагою?
18. Намалюйте та поясніть діаграму фазового переходу рідина – пара (або пара – рідина).
19. Як залежить пружність насиченої пари від температури?
20. Чому крива рівноваги рідина – пара має кінець?
21. При якій умові кипить рідина?
22. Що називається відносною вологістю повітря?
23. Які є методи визначення відносної вологості повітря?
24. Що називають точкою роси? Як її визначити?

ЛЕКЦІЯ № 6.

РІДИНИ

План

- 6.1. Випаровування і кипіння.
- 6.2. Поверхневий натяг рідини. Капілярні явища.
- 6.3. Найпростіші методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу.
- 6.4. В'язкість рідин.
- 6.5. Осмотичний тиск. Розчини.

6.1. Випаровування і кипіння

Молекули у рідині перебувають на відстані r_0 одна від одної та інтенсивно взаємодіють між собою. Сили їх взаємодії особливі: вони суттєво залежать від природи взаємодіючих молекул і тому сильно відрізняються за величиною для різних рідин. Через це створення теорії рідин викликає значно більші труднощі, ніж створення теорії газів.

При збільшенні зовнішнього тиску на рідину на величину Δp її об'єм зменшується на величину ΔV . При цьому між молекулами, що зближаються, виникають великі сили відштовхування. Тому ізотермічна стисливість рідини:

$$\chi = - \frac{\Delta V}{V \Delta p} \quad (6.1)$$

є дуже малою і дорівнює $10^{-9} - 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$.

Порівняно мало змінюють свій об'єм рідини і при нагріванні. Термічний коефіцієнт розширення рідини:

$$\beta = - \frac{\Delta V}{V \Delta T} \quad (6.2)$$

має порядок 10^{-4} 1/K , що у десятки разів менший, ніж для газів. Тому робота ізобаричного розширення рідин при нагріванні їх на 1 K відносно мала:

$$p \Delta V \ll R \Delta T. \quad (6.3)$$

Відповідно, теплоємності рідин при постійному об'ємі та при постійному тиску є близькі одна до одної:

$$C_p - C_V = \frac{p\Delta V}{\Delta T} \ll C_p \text{ і } C_p \approx C_V. \quad (6.4)$$

Характер теплового руху молекул у рідині суттєво відрізняється від теплового руху молекул газу. Оскільки середні відстані $\bar{r}$ між молекулами рідини є близькими до r_0 , що відповідає мінімальному значенню потенціальної енергії взаємодії, тобто їх рівноважному стану, то молекули рідини довготривало коливаються навколо своїх положень рівноваги.

Унаслідок хаотичного теплового руху швидкості та амплітуди коливань сусідніх молекул різні і час від часу сусідні молекули віддаляються одна від одної настільки, що окремі молекули перестрибують на відстань порядку діаметра молекули d , “застрягаючи” у нових положеннях рівноваги і починаючи коливатись навколо них. При підвищенні температури збільшується середня енергія теплового руху, амплітуда коливань і частота переходу молекул з одного положення рівноваги в інше. При цьому об'єм рідини збільшується.

Оскільки у рідині $\bar{r}$ приблизно дорівнює r_0 , то потенціальна енергія взаємодії сусідніх молекул приблизно дорівнює U_{min} . При щільній упаковці молекул кожна з них оточена 12 найближчими сусідами (6 молекул розміщуються по периметру молекули, по три молекули – згори і знизу). Потенціальна енергія молекули рідини приблизно дорівнює

$$U_p = 12U_{min}. \quad (6.5)$$

Оскільки сили взаємодії між молекулами дуже сильно зменшуються при збільшенні відстані між ними, то при визначенні потенціальної енергії U_p можна знехтувати взаємодією даної молекули з усіма іншими, які розміщені від неї на відстанях, більших від $\bar{r}$, за винятком найближчих дванадцяти.

Як було показано вище, над поверхнею рідини є насичена пара. При її не дуже високих тисках відстані між молекулами пари є великими (порівняно з їх діаметром), тому потенціальна енергія молекул пари практично дорівнює нулю:

$$U_p \approx 0. \quad (6.6)$$

Але $U_{min} < 0$, тому й $U_p < 0$ і, відповідно,

$$U_p < U_n, \quad (6.7)$$

тобто потенціальна енергія молекули всередині рідини є меншою, ніж потенціальна енергія цієї ж молекули у парі.

Молекула всередині рідини перебуває у рівновазі з сусідами. Але при переході цієї молекули у пару потрібно затратити роботу для подолання сил зчеплення цієї молекули з оточуючими її сусідами:

$$A' = -\sum_r^\infty F\Delta z = \Delta U = U_n - U_p = 0 - U_p = |U_p| \approx 12|U_{min}|. \quad (6.8)$$

Відповідно на випаровування 1 моля, тобто N_A молекул рідини, потрібно затратити роботу:

$$q' = N_A A' = N_A (U_n - U_p) \approx 12 N_A |U_{min}| \quad (6.9)$$

для подолання внутрішніх сил зчеплення між молекулами, тобто на розрив зв'язків між ними.

Оскільки молярний об'єм рідини V_p є меншим, ніж молярний об'єм пари V_n , то при випаровуванні відбуватиметься розширення речовини, що пов'язано з додатковою роботою розширення проти сил зовнішнього тиску:

$$q_a = p\Delta V = p_{нас}(V_n - V_p). \quad (6.10)$$

Отже, повна робота, затрачена на випаровування 1 моля рідини, дорівнює

$$q = q' + q_a = N_A (U_n - U_p) + p_{нас}(V_n - V_p). \quad (6.11)$$

При випаровуванні рідини необхідну для цього енергію підводять у вигляді тепла. Оскільки температура речовини при цьому не змінюється, то величину q називають прихованою теплотою випаровування рідини. Залежно від того, на яку кількість речовини вона розраховується, розрізняють q молярне (Дж/моль) і q питоме (Дж/кг). Між ними існує зв'язок:

$$q_{мол.} = \mu q_{пит.}, \quad (6.12)$$

де μ – молярна маса речовини (кг/моль).

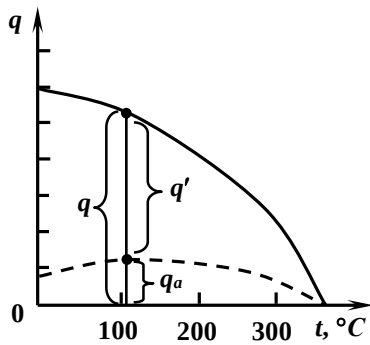
Величини q' , q_a , і q є функціями температури випаровування. Як було показано вище, при підвищенні температури V_p збільшується, а V_n – зменшується, і властивості рідини та її насиченої пари стають близькими. При збільшенні густини насиченої пари відстані між її молекулами зменшуються, потенціальна енергія U_n стає відмінною від нуля і прямує до U_p . У критичній точці, тобто при критичній температурі T_k :

$$V_n = V_p \text{ та } U_n = U_p, \quad (6.13)$$

і відповідно у цій точці:

$$q' = 0, q_a = 0 \text{ і } q = 0. \quad (6.14)$$

Оскільки при критичній температурі T_k зникає різниця між рідиною та її парою, то й прихована теплота q повинна перетворюватися у нуль. А при $T < T_k$ із зменшенням температури зростає різниця між властивостями та будовою пари і рідини, через що збільшується прихована теплота випаровування q (мал. 6.1).



мал. 6.1

При наявності вільної поверхні рідини окремі молекули, які будуть випадково мати надлишок кінетичної енергії, вириватимуться з рідини назовні. Рідина буде поступово випаровуватися. Середня енергія молекул, які залишаються у рідині, буде зменшуватися і відповідно рідина буде охолоджуватися, якщо її не нагрівати. На цьому ґрунтується захисна реакція нашого організму під час спеки. Піт, що при цьому виділяється, випаровується і охолоджує наше тіло.

При збільшенні пружності пари, яка є над рідиною, все більша кількість окремих молекул пари буде потрапляти на поверхню рідини. При

$$p_n = p_{нас}(T) \quad (6.15)$$

швидкість випаровування рідини та швидкість конденсації пари стають однаковими і між рідиною та її парою встановлюється динамічна рівновага. Подальше випаровування рідини буде можливим, якщо пару, яка утворилася над рідиною, здувати, відкачувати насосом або конденсувати її на іншій, холоднішій поверхні.

При вищих температурах випаровування відбувається інтенсивніше і вищою є пружність насиченої пари $p_{нас}(T)$, при якій настає динамічна рівновага.

Поряд з поверхневим випаровуванням рідини можливе і її об'ємне випаровування, тобто інтенсивне утворення бульбашок пари в усьому об'ємі рідини. Таке випаровування називається кипінням рідини. Якщо пружність насиченої пари рідини при даній температурі $p_{нас}(T)$ менша, ніж зовнішній тиск

$p_{зов}$, то кипіння неможливе. Бульбашки насиченої пари, що утворюються, будуть стискатися зовнішнім тиском, і оскільки тиск у них не може перевищувати $p_{зов}$, то вся пара в бульбашках сконденсується назад у рідину.

Умова, при якій настає кипіння:

$$p_{нас}(T) = p_{зов}. \quad (6.16)$$

При виконанні цієї умови, бульбашки, що утворюються у рідині, є стійкими. Цього можна досягнути двома шляхами:

1) нагріванням рідини до такої температури $T_{кип}$, при якій пружність насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. Умова

$$p_{нас}(T_{кип}) = p_{зов}. \quad (6.17)$$

визначатиме температуру кипіння $T_{кип}$ залежно від зовнішнього тиску;

2) зменшення зовнішнього тиску до величини пружності насиченої пари при такій температурі. Якщо налити воду у закриту посудину, то, зменшивши тиск повітря над нею до 17,5 мм рт. ст., можна змусити її закипіти при температурі 20°C замість 100°C при атмосферному тиску.

Практично утворення бульбашок у рідині дещо утруднене через наявність поверхневого натягу і вимагає невеликого перегріву рідини до вищої температури, ніж та, що відповідає рівнянню (6.17). Такий перегрів завжди виникає поблизу гарячіших стінок посудини, у якій відбувається кипіння рідини. Тому бульбашки пари передовсім утворюються на стінках і на дні посудини, у якій нагрівається рідина.

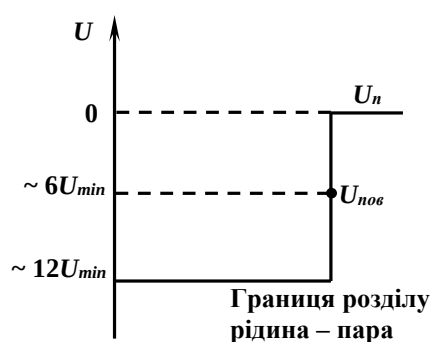
6.2. Поверхневий натяг рідини

Рідини й тверді тіла мають значну об'ємну пружність, тобто чинять опір зміні їх об'єму, але не мають пружності форми (як і гази). Рідина, налита у посудину, заповнює її і набирає форми посудини. Дія сили тяжіння притискає рідину до дна посудини, а вільна поверхня рідини встановлюється горизонтально. Над поверхнею рідини перебуває насичена пара і газоподібне повітря. Отже, об'єм рідини є обмежений стінками посудини і газом. При цьому

умови, в яких молекули рідини перебувають на границях розділу, будуть відрізнятися від умов всередині об'єму рідини.

Розглянемо молекули, які перебувають у поверхневому шарі вільної поверхні рідини, тобто на межі рідина – газ. Така молекула має в середньому тільки 6, а не 12 близьких сусідів. Через це її потенціальна енергія приблизно дорівнює $U_{нов} \approx 6U_{min}$ і є більшою від потенціальної енергії цієї ж молекули, коли вона перебуває всередині рідини ($U_p \approx 12U_{min}$). Тому для підняття молекули із середини рідини на її вільну поверхню потрібно виконати зовнішню роботу:

$$A = U_{нов} - U_p \approx 6U_{min} - 12U_{min} = -6U_{min} = 6|U_{min}|. \quad (6.18)$$



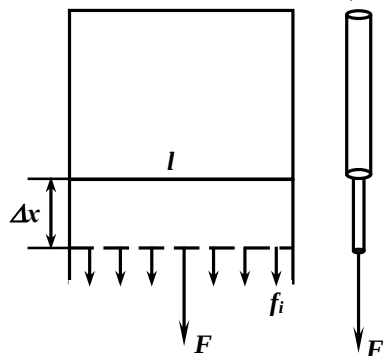
мал. 6.2

При зворотному переході молекули з поверхневого шару рідини всередину об'єму її потенціальна енергія буде зменшуватися на таку ж величину $\approx 6|U_{min}|$. Оскільки тіло в полі тяжіння намагається зайняти положення з найменшою потенціальною енергією (якщо йому в цьому не перешкоджають інші сили), то й молекули, що

перебувають на вільній поверхні рідини, намагатимуться перейти всередину її об'єму (мал. 6.2).

Оскільки кількість молекул на поверхні рідини пропорційна до величини вільної поверхні, то прагнення молекул поверхні повернутися всередину об'єму рідини означає, інакше кажучи, бажання зменшити вільну поверхню рідини.

Таким чином, ми прийшли до висновку, підтвердженому на досліді, що



мал. 6.3

рідина під дією внутрішніх сил намагається зменшити свою вільну поверхню, якщо їй у цьому не перешкоджають які-небудь сили. І дійсно, в кабіні космічного корабля (у невагомості) вільний об'єм рідини набирає форму кулі, оскільки куля має найменшу площу поверхні при заданому об'ємі.

Вплив “поверхневої” енергії суттєвий також для тонких плівок.

Розглянемо дротяний каркас з рухомим ребром (мал. 6.3) і зануримо його у мильну воду. Витягнувши цей каркас з розчину, побачимо, що в ньому залишиться натягнутою тоненька мильна плівка. Пересунемо нижнє рухоме ребро на деяку віддаль Δx . При цьому шар рідини на каркасі розтягнеться і стане дещо тоншим, а його повна поверхня (з обох сторін каркаса) збільшиться на

$$\Delta S = 2l\Delta x. \quad (6.19)$$

Якщо позначити через n_0 кількість молекул, що припадають на одиницю площі поверхні плівки, то при такому розтягу плівки $n_0\Delta S$ молекул перейдуть з об'єму рідкого шару на його поверхню. Але вихід однієї молекули на вільну поверхню пов'язаний із збільшенням її потенціальної енергії на $\sim 6|U_{min}|$. Тому для збільшення площі мильної плівки на ΔS треба затратити зовнішню роботу:

$$\Delta A = 6|U_{min}|n_0\Delta S = \alpha\Delta S. \quad (6.20)$$

Величину $\alpha = 6|U_{min}|n_0$ називають *коефіцієнтом поверхневого натягу*, або просто *поверхневим натягом* даної рідини. З рівняння (6.20) випливає, що

$$\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta S} \quad (6.21)$$

і $\alpha = \Delta A$ при $\Delta S = 1$. Відповідно, коефіцієнт поверхневого натягу α чисельно дорівнює роботі, яку потрібно виконати для збільшення поверхні рідини на одиницю площі. У системі СІ величина α вимірюється в Дж/м².

Відпустимо рухоме ребро каркаса і дамо йому можливість повернутися у вихідний стан. Тоді молекули, що вийшли на поверхню, повернуться назад всередину рідини і внутрішні сили взаємодії виконають таку саму роботу $\Delta A = \alpha\Delta S$. Макроскопічно це проявиться у тому, що на вільне ребро каркаса діятиме по всій лінії його дотику з поверхнею рідини (довжиною $2l$) результуюча сила $F = \sum f_i$, яка називається *силовою поверхневого натягу рідини*. Ця сила є дотичною до поверхні рідини і перпендикулярною до контуру, який обмежує поверхню рідини (мал. 6.3), тобто у випадку каркаса до лінії дотику поверхні рідини з будь-яким його ребром, у тому числі і з рухомим.

При переміщенні рухомого ребра каркаса на величину Δx ця сила поверхневого натягу виконає роботу

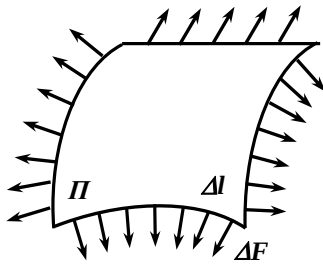
$$\Delta A = F\Delta x. \quad (6.22)$$

Порівнявши два вирази (6.20) і (6.22), знаходимо:

$$\alpha 2l \Delta x = F \Delta x \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{F}{2l}, \quad (6.23)$$

де $\alpha = F$ при $2l = 1$.

Формула (6.23) дає інше визначення коефіцієнта поверхневого натягу: *коефіцієнт поверхневого натягу* чисельно дорівнює силі поверхневого натягу, яка діє на одиницю довжини контуру, що обмежує поверхню. У системі СІ він вимірюється в Н/м.



мал. 6.4

Виділимо уявно на поверхні рідини площадку, обмежену контуром Π (мал. 6.4). Молекули намагаються увійти всередину рідини з поверхні цієї площадки, а площадка намагається скоротитися. Оскільки плівка перебуває у рівновазі, то на неї зі сторони решти поверхні діють макроскопічні сили, що її розтягують, а отже до

кожного елемента контуру Δl прикладена сила поверхневого натягу:

$$\Delta F = \alpha \Delta l. \quad (6.24)$$

Як було показано вище, сила $\Delta \vec{F}$ перпендикулярна до елемента контуру Δl і лежить у площині, дотичній до поверхні. З (6.20) випливає, що α є надлишковою потенціальною енергією одиниці площі поверхні рідини. При переході молекул з поверхні рідини всередину і навпаки змінюється і кінетична енергія їх хаотичного теплового руху. Відповідно, плівка, що швидко стискається, буде нагріватися, а плівка, що швидко розтягується, буде охолоджуватися. Тому співвідношення (6.21) і (6.23), строго кажучи, є справедливими лише при досить повільних ізотермічних процесів. Величина α , що входить у ці вирази, має ще назву вільної енергії одиниці площі поверхні.

Якщо тиск газу або пари над вільною поверхнею рідини мало перевищує атмосферний, то газ можна вважати ідеальним газом і знехтувати його взаємодією з молекулами поверхневого шару рідини. Тому при низьких тисках поверхневий натяг рідини практично не залежить від тиску газу над рідиною.

Із збільшенням температури взаємодія між молекулами рідини дещо послаблюється, оскільки при збільшенні кінетичної енергії молекул рідина стає

“рихлою” і середня віддаль між молекулами збільшується. Через це при збільшенні температури величина α повинна зменшуватися. У цьому ж напрямку повинно діяти і збільшення густини насиченої пари при збільшенні температури. При наближенні T до T_k властивості пари наближаються до властивостей рідини і умови взаємодії, у яких перебувають молекули поверхневого шару, практично перестають відрізнятися від умов всередині рідини.

Тому при $T = T_k$, у критичній точці, поверхневий натяг рідин α повинен дорівнювати нулю. Для більшості рідин поверхневий натяг зменшується із збільшенням температури практично за лінійним законом

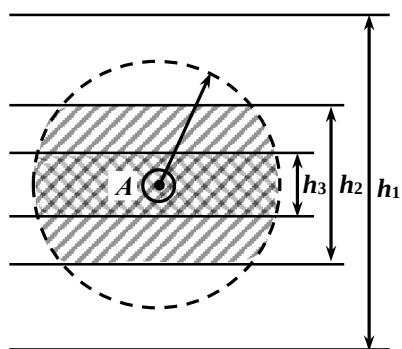
$$\alpha_t = \alpha_0(1 - t/t_k). \quad (6.25)$$

З (6.25) випливає, що $\alpha = 0$ при $t = 1/a$, відповідно, $1/a = t_k$ є критичною температурою даної рідини, і (6.25) можна записати так:

$$\alpha_t = \alpha_0(1 - t/t_k). \quad (6.26)$$

До цього часу ми виходили, у першому наближенні, з припущення, що будь-яка молекула взаємодіє лише зі своїми найближчими 12 сусідами. Строго кажучи, це, звичайно, не так. Молекули взаємодіють і на більших віддальх, але сили взаємодії швидко зменшуються. Як показує детальний аналіз цієї задачі, енергія взаємодії між двома молекулами зі збільшенням відстані r зменшується як $1/r^6$. А це означає, що з цією молекулою всередині рідини взаємодіє тільки відносно невелика кількість молекул. Тому повну енергію будь-якої молекули всередині рідини можна вважати практично незалежною від її об'єму.

Але якщо шар рідини досить тонкий, то енергія молекули уже буде залежати від його товщини. Ця обставина є особливо суттєвою при наявності у



мал. 6.5

рідині розчинених іонів (дисоційованих іонних молекул типу NaCl тощо), взаємодія між якими зменшується значно повільніше, ніж за законом $1/r^6$.

Розглянемо тонку плівку рідини (мал. 6.5), товщина якої порівнюється з “ефективним радіусом дії” R молекулярних сил (де R – відстань, на якій молекулярні сили стають дуже малими і ними можна

знехтувати). Коли товщина плівки $h_1 > 2R$, молекула A має таку ж потенціальну

енергію, як будь-яка молекула всередині рідини. А при товщині плівки h_2 молекула вже буде взаємодіяти з меншою кількістю молекул, тобто її енергія буде більшою, ніж у шарі h_1 (оскільки $U < 0$ і зменшення $|U|$ означає збільшення енергії). При товщині плівки h_3 потенціальна енергія молекул буде ще більшою і значно перевищуватиме потенціальну енергію молекули на поверхні товстого шару рідини.

Зменшення енергії цих молекул, а отже, і всієї рідини загалом, є можливим за рахунок збільшення товщини плівки. Прагнення до збільшення товщини плівки виявляється у виникненні додаткового тиску у плівці. Цей тиск було виявлено і він одержав назву розклинювального тиску. Саме він відіграє суттєву роль у відкритому А.П. Ребіндером ефекті полегшення деформування і механічного руйнування твердих тіл при дії на них розчинів – понижувачів твердості.

На величину поверхневого натягу рідин також суттєво впливають розчинені в ній, навіть у малих кількостях, домішки. Якщо енергія взаємодії молекули розчиненої речовини з молекулою розчинника $|U_{min}^*|$ є меншою від енергії взаємодії молекул розчинника між собою $|U_{min}|$, то при виході молекули на поверхню і витісненні нею однієї молекули розчинника з поверхні в об'єм рідини буде виділятися енергія:

$$\Delta W^* \approx 6|U_{min}|||U_{min}^*|||. \quad (6.27)$$

Оскільки $\Delta W^* > 0$, то молекули розчиненої речовини будуть витіснятися на поверхню рідини і одночасно понижуватимуть поверхневий натяг розчину.

Такі речовини називаються поверхнево-активними речовинами відносно даної рідини. Найпростішими поверхнево-активними речовинами відносно води є спирти, жирні кислоти і їх солі (мило). У розплавлених металах подібними поверхнево-активними речовинами, які концентруються на поверхні розплаву, часто є легкоплавкі домішки.

6.2.1. Змочування

Якщо рідина перебуває у посудині, то, окрім вільної поверхні, існує ще границя розділу між нею і твердим тілом – стінками посудини. Молекули рідини, які дотикаються до стінок посудини, взаємодіють зі своїми близькими сусідами – молекулами як рідини, так і твердого тіла. Енергія такої взаємодії приблизно дорівнює

$$W^T \approx 6 \left| U_{min}^p \right| \left| \left| U_{min}^T \right| \right|, \quad (6.28)$$

де $\left| U_{min}^T \right|$ – енергія взаємодії молекули рідини з молекулою твердого тіла.

При переході такої молекули з пограничного шару в об'єм рідини буде виділятися енергія:

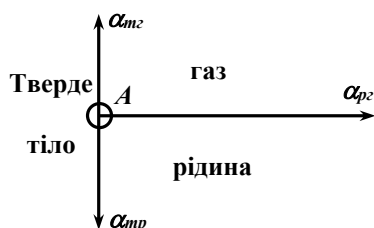
$$\Delta W = W^T - 12 \left| U_{min}^p \right| \left(\left| U_{min}^T \right| \left| U_{min}^p \right| \right). \quad (6.29)$$

Якщо молекула рідини сильніше взаємодіє з молекулами твердого тіла, ніж з молекулами цієї ж рідини, то

$$\left| U_{min}^T \right| \left| U_{min}^p \right| \quad \text{і} \quad \Delta W > 0.$$

У цьому випадку рідина буде намагатися збільшити поверхню дотику з твердим тілом і розтечеться по ньому. Прийнято говорити, що у цьому випадку рідина змочує тверде тіло. Так, вода змочує обезжирене скло.

Розглянемо явище змочування детальніше. Завдяки поверхневому натягу горизонтальна поверхня рідини біля стінки посудини викривляється, утворюючи меніск. Для з'ясування причини утворення меніска розглянемо форму поверхні рідини на межі поділу трьох фаз: рідина – газ – тверда стінка. Частина рідини *A* (мал. 6.6) перебуває під дією трьох сил поверхневого натягу, які лежать у трьох поверхнях поділу: α_{mp} – між рідиною і стінкою, α_{mg} – між газом і стінкою, α_{pg} – між рідиною і газом.



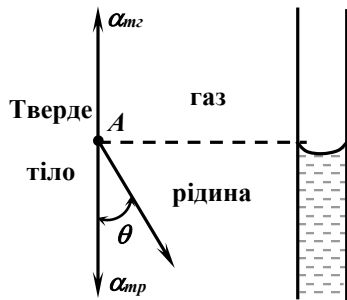
мал. 6.6

Початковий напрямок цих сил показано на малюнку. Через те, що α_{mg} не дорівнює α_{mp} , то рідина біля *A* піднімається або опускається залежно від того, яка із зазначених двох сил більша. Якщо $\alpha_{mg} > \alpha_{mp}$, то поверхня поділу набере форми, зображеної на

мал. 6.7, і сила α_{pg} буде направлена по дотичній до поверхні рідини.

Вертикальна складова цієї сили дорівнює $\alpha_{pz} \cos \theta$. Умова рівноваги виразиться такою рівністю:

$$\alpha_{mz} = \alpha_{mp} + \alpha_{pz} \cos \theta. \quad + \quad (6.30)$$



мал. 6.7

У цьому випадку утворюється вгнутий меніск.

Якщо ж $\alpha_{mz} < \alpha_{mp}$ (мал. 6.8), то рідина біля стінки опускається, причому умова рівноваги виразиться рівністю:

$$\alpha_{mz} + \alpha_{pz} \cos(180 - \theta) = \alpha_{mp} \quad \text{або}$$

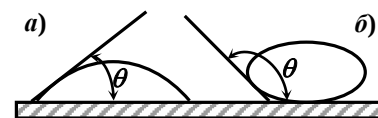
$$\alpha_{mz} = \alpha_{mp} + \alpha_{pz} \cos \theta. \quad (6.31)$$

Як бачимо, умова рівноваги залишається тією самою, що й у першому випадку. У другому випадку утворюється опуклий меніск. В обох випадках:

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{mz} - \alpha_{mp}}{\alpha_{pz}}. \quad (6.32)$$

Кут θ називається крайовим кутом.

При $\cos \theta > 0$ маємо вгнутий меніск, а при $\cos \theta < 0$ – опуклий. У першому випадку рідина змочує стінку, у другому – не змочує.



мал. 6.9

Як уже було сказано вище, якщо молекули рідини сильніше взаємодіють з молекулами твердого тіла, ніж між собою, то рідина розтікається поверхнею твердого тіла, і останнє змочується. А коли сила притягання між молекулами рідини і твердого тіла менша від сили взаємного притягання молекул рідини, то тверде тіло не змочується рідиною.

Якщо розглянути краплину води на чистій скляній пластині, то побачимо, що вона набуває форми, показаної на мал. 6.9 а (випадок змочування). Краплина ртуті на тій самій пластині набуде форми, показаної на мал. 6.9 б (випадок незмочування). Буквою θ позначено крайовий кут.



мал. 6.10



мал. 6.11

Викладене залишається дійсним і у випадку, коли стикаються дві рідини, які не змішуються одна з одною. На поверхні води краплина масла розтікається, вкриваючи воду тонкою плівкою, що пояснюється малою величиною крайового кута (мал. 6.10).

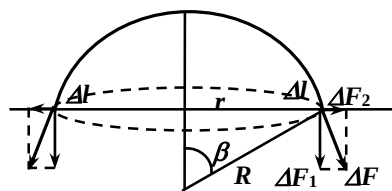
Краплина води на поверхні масла, навпаки, залишається майже сферичною у зв'язку з тим, що крайовий кут дуже великий (мал. 6.11).

6.2.2. Формула Лапласа

Форма, якої набуває вільна поверхня рідини, залежить від сил поверхневого натягу, від взаємодії з оточуючими твердими стінками, а також від сили земного тяжіння, яка діє на рідину. Особливими виявляються умови рівноваги на лінії розділу рідина – газ – тверда стінка в тонких плівках і у вузьких посудинах – капілярах.

Явища, що спостерігаються у цих випадках, одержали загальну назву капілярних. Детальна теорія капілярних явищ була розроблена в XIX столітті головню у працях англійського фізика Т. Юнга, французького фізика П. Лапласа, німецького математика К. Гауса.

Капілярні явища, широко відомі в техніці і побуті, в основному зумовлені тим, що завдяки дії сил поверхневого натягу тиск всередині рідини може



мал. 6.12

відрізнятися на деяку величину Δp від зовнішнього тиску p газу або пари над поверхнею рідини. Розглянемо це детальніше.

Нехай вільною поверхнею рідини є сфера радіусом R (мал. 6.12). Відітнемо уявною довільною площиною від цієї сфери кульовий сегмент, як показано на мал. 6.12. Зовнішня поверхня цього сегмента обмежена від всієї поверхні рідини колом радіусом $r = R \sin \beta$. На кожен нескінченно малий елемент довжини цього контуру Δl діє сила поверхневого натягу:

$$\Delta F = \alpha \Delta l, \quad (6.33)$$

направлена по дотичній до поверхні сфери, тобто під тим самим кутом β до площини перерізу. Розкладемо цю силу на дві складові:

$$\Delta F_1 = \Delta F \sin \beta \text{ і } \Delta F_2 = \Delta F \cos \beta, \quad (6.34)$$

які розміщені, відповідно, перпендикулярно і в площині перерізу. Геометрична сума сил ΔF_2 дорівнює нулю, оскільки ці сили на протилежних сторонах контура направлені у протилежні сторони і взаємно урівноважуються. Тому рівнодійна всіх сил поверхневого натягу F , що діють на вибраний сегмент, буде направлена перпендикулярно до площини перерізу всередину рідини і дорівнює алгебраїчній сумі складових ΔF_1 :

$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin \beta = \sum \alpha \Delta l \frac{r}{R} = \frac{\alpha r}{R} \sum \Delta l = \frac{\alpha 2\pi r^2}{R}, \quad (6.35)$$

де $\sum \Delta l = 2\pi r$.

Ця сила F буде притискувати сегмент до частини рідини, що лежить під ним, по всій поверхні, що їх розділяє $S = \pi r^2$. Тоді додатковий тиск, створений силами поверхневого натягу всередині рідини, дорівнює

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{\alpha 2\pi r^2}{\pi r^2 R} = \frac{2\alpha}{R}. \quad (6.36)$$

Плоску поверхню рідини можна розглядати як граничний випадок сфери безмежно великого радіуса $R = \infty$. У цьому випадку, відповідно до (6.36), $\Delta p = \frac{2\alpha}{\infty} = 0$. Для плоскої поверхні сили поверхневого натягу напрямлені вздовж поверхні і не створюють додаткового тиску: тиск всередині рідини дорівнює зовнішньому тиску.

У випадку вгнутої поверхні рідини, наприклад, якщо всередині рідини перебуває бульбашка газу, радіусом R , то тиск всередині рідини під вгнутою поверхнею менший, ніж в газі (всередині бульбашки) на величину

$$\Delta p = -\frac{2\alpha}{R}. \quad (6.37)$$

Якщо радіус кривизни R направлений всередину рідини (випукла поверхня), то вважають $R > 0$; якщо ж – назовні (поверхня вгнута), то вважають $R < 0$. Тоді можна записати єдину формулу для додаткового тиску під сферичною поверхнею рідини:

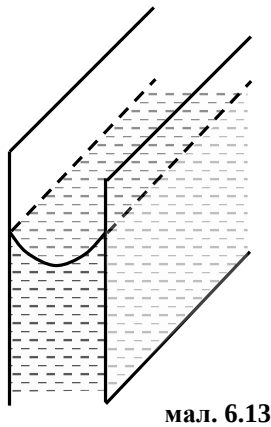
$$\Delta p = \frac{2\alpha}{R}. \quad (6.38)$$

Рівняння (6.38) називається *формулою Лапласа*.

У загальному випадку довільної поверхні двоякої кривизни, кривизна у двох взаємно перпендикулярних перерізах поверхні може бути різною (з радіусами кривизни R_1 і R_2). Для цього випадку формулу Лапласа можна узагальнити:

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (6.39)$$

Якщо $R_1 = R_2 = R$, то формула (6.39) переходить у формулу (6.38).



мал. 6.13

Якщо шар рідини перебуває між двома близькими паралельними пластинками, то поверхня рідини набуває форми кругового циліндра з деяким радіусом R (мал. 6.13). У цьому випадку $R_1 = R$, а $R_2 = \infty$, оскільки в перпендикулярному перерізі кривизна дорівнює нулю. Таким чином, формула Лапласа запишеться так:

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\alpha}{R}, \quad (6.40)$$

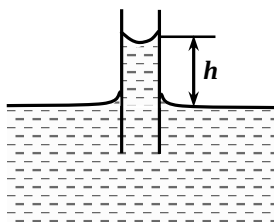
і тиск під кривою поверхнею буде вдвічі меншим, ніж під сферичною поверхнею такого ж радіуса.

6.2.3. Капілярні явища

При опусканні у посудину з рідиною вузької трубки, стінки якої змочуються рідиною, рідина у цій трубці підніметься на певну висоту. Вище було сказано, що у випадку вгнутого меніска рідини тиск над рідиною буде меншим, ніж над плоскою поверхнею, на величину, що визначається формулою Лапласа:

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Відомо, що поверхня рідини у трубці набирає форми півкулі, а тому $R_1 = R_2 = R$ і $\Delta p = \frac{2\alpha}{R}$. Таким чином, рідина підніматиметься трубкою доти, доки цей тиск не зрівноважиться гідростатичним тиском стовпчика рідини заввишки h (мал. 6.14):



мал. 6.14

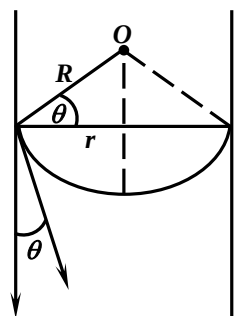
$$\frac{2\alpha}{R} = \rho gh, \quad (6.41)$$

де ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння.

З рівняння (6.41) висота підняття рідини:

$$h = \frac{2\alpha}{Rg\rho}. \quad (6.42)$$

Для знаходження залежності між радіусом кривизни меніска R і радіусом трубки r використаємо мал. 6.15, з якого видно, що



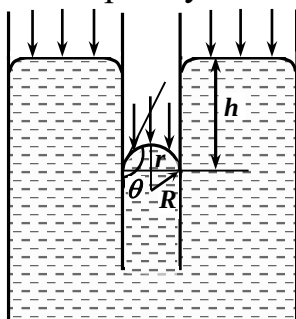
мал. 6.15

$$r = R \cos \theta \quad \text{або} \quad R = \frac{r}{\cos \theta}. \quad (6.43)$$

Підставивши (6.43) у (6.42), одержимо:

$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g r}. \quad (6.44)$$

Розглянемо також приклад, коли круглий капіляр радіусом r занурюють у велику посудину з рідиною, яка не змочує стінки капіляра. При цьому всередині капіляра утвориться опуклий меніск і під дією додаткового тиску Δp рідина у капілярі опуститься на деяку висоту нижче від рівня рідини у широкій посудині (мал. 6.16).



мал. 6.16

У широкій посудині завдяки силі тяжіння поверхня рідини є плоскою. У вузькій трубці, навпаки, можна знехтувати дією сили тяжіння порівняно із силами поверхневого натягу і поверхню рідини вважати сферичною (опуклий меніск) деякого радіуса R . З мал. 6.16 видно, що

$$R = \frac{r}{|\cos \theta|}. \quad (6.45)$$

де $\cos(180 - \theta) = -\cos \theta$.

На рівні поверхні рідини тиск у капілярі дорівнює $p + \Delta p = p + \frac{2\alpha}{R}$, де p – зовнішній тиск у газі. За законом сполучених посудин він повинен дорівнювати повному тиску на цьому ж рівні у широкій посудині $p + \rho gh$, де ρgh – гідростатичний тиск стовпа рідини густиною ρ на глибині h . Прирівнюючи тиски, одержуємо:

$$p + \frac{2\alpha}{R} = p + \rho gh, \quad (6.46)$$

звідки

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g R} = \frac{2|\cos \theta|}{\rho g r}. \quad (6.47)$$

У випадку повного змочування $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$, радіус меніска R дорівнює радіусу капіляра r і висота підняття рідини дорівнює

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r}. \quad (6.48)$$

З (6.48) випливає, що висота підняття або опускання рівня рідини у капілярі обернено пропорційна до його радіуса. Для води при звичайних умовах ($\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$, $\alpha = 0,071 \text{ Н/м}$) у капілярі діаметром $d = 2r = 1 \text{ мм} = 10^{-6} \text{ м}$ рівень піднімається на висоту:

$$h = \frac{2 \cdot 0,071}{10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6}} = 30 \text{ м}.$$

Капілярні явища відіграють велику роль у природі, техніці, сільському господарстві, у побуті та наукових дослідженнях. Якщо між фундаментом і стінами будинку не прокласти шар гідроізоляції, то волога з ґрунту буде підніматися капілярними каналами цегли і викличе сирість усього будинку. Якщо діаметри обидвох колін ртутного манометра є неоднакові і при цьому одне з них капіляр, то ртуть в них перебуватиме на неоднаковому рівні, що призведе до помилок при вимірюванні тиску.

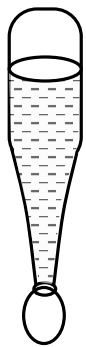
6.3. Найпростіші методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу

Розглянемо деякі найпростіші методи вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу.

1. *Метод спостереження капілярного піднімання.*

З формули $h = \frac{2\alpha}{\rho g R}$ знаходимо, що $\alpha = \frac{h \rho g R}{2}$. Припускаючи, що змочування повне, тобто $\cos \theta = 1$ і $R = r$, де r – радіус капіляра, і вимірявши останній (оптичним методом, за допомогою мікроскопа), а також висоту капілярного піднімання рідини, знайдемо коефіцієнт поверхневого натягу α .

2. *Метод зважування краплини.*



мал. 6.17

Рідина, набрана у піпетку з вузьким кінцем (мал. 6.17), витікає поступово, неначе наповнюючи собою мішечок з рідкої плівки, який утворюється на кінці піпетки. Незабаром тут утворюється перехват – “шійка”, що звужуючись, перетворюється у тонку нитку; нарешті краплина відривається і падає. Перед моментом падіння краплина втримується силою поверхневого натягу плівки, яка протидіє силі тяжіння доти, доки її вага не стане більшою. Звідси маємо співвідношення:

$$2\pi r\alpha = mg,$$

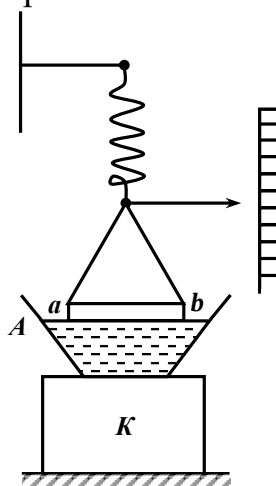
де r – радіус шийки в момент відриву краплини, m – маса краплини. Звідси знаходимо:

$$\alpha = \frac{mg}{2\pi r}.$$

Щоб визначити масу краплини, відраховуємо певну кількість краплин (якомога більше для точнішого визначення маси однієї краплини), що впали у склянку. Зібрану таким способом рідину зважують і поділивши масу всіх краплин на їх кількість, знаходять масу однієї краплини m . Наближено можна вважати, що радіус шийки краплі дорівнює внутрішньому радіусу кінця піпетки.

3. Метод відриву кільця.

До пружинних терезів підвішують кільце ab (мал. 6.18), розташоване у горизонтальній площині. Під кільцем на підйимальному столику K встановлюють посудину A з досліджуваною рідиною, яку піднімають доти, доки кільце не зіткнеться з поверхнею рідини.



мал. 6.18

Потім столик (або рідину) повільно опускають; кільце при цьому стикається з рідиною, внаслідок чого пружина розтягується. Настає момент, коли пружна сила зрівноважує силу поверхневого натягу. Подальше опускання столика спричиняє відрив кільця. Важливо запам'ятати у цей момент показ пружинних терезів. А сила поверхневого натягу дорівнюватиме $2\cdot 2\pi r\alpha$, де r – радіус

кільця. Множник 2 перед $2\pi\alpha$ беремо через те, що розриваються дві плівки, внутрішня і зовнішня. Отже, маємо $F = 4\pi\alpha$, звідки $\alpha = \frac{F}{4\pi r}$.

6.4. Явища переносу. В'язкість рідин

При хаотичному тепловому русі, як показано вище, молекули рідини перестрибують з одних тимчасових положень рівноваги в сусідні.

На відміну від газу, довжина вільного пробігу при подібних перескоках має порядок діаметра молекул і практично не залежить від зовнішнього тиску та температури. Переходячи з одного місця в інше, молекули дифундують всередині рідини. Це явище одержало назву самодифузії.

Потік з молекул, які дифундують через одиницю площі за одиницю часу, як і при дифузії у газі, визначається рівнянням:

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (6.49)$$

де n – концентрація дифундуючих молекул, $\frac{dn}{dx}$ – градієнт цієї концентрації, D – коефіцієнт дифузії.

Цим самим рівнянням (6.49) описується і дифузія домішкових молекул та іонів, розчинених у рідині. Що вища температура, то менша кількість коливань здійснює молекула у положенні рівноваги до свого перескоку й інтенсивніший процес дифузії та більша величина коефіцієнта D . Але коефіцієнти дифузії у рідинах мають порядок $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, тобто на кілька порядків менші, ніж у газах.

Перенесення імпульсу між парами рідини, які рухаються з різними швидкостями, також описуються формально такими ж рівняннями, як і в газах. Сила тертя, що виникає між сусідніми шарами, дорівнює

$$\frac{F}{S} = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (6.50)$$

де S – площа шарів, що стикаються, $\frac{dv}{dx}$ – градієнт швидкості руху рідин, η – коефіцієнт внутрішнього тертя або в'язкість рідини.

У газах перенесення імпульсу здійснюється при переході молекул з одного шару до іншого. Завдяки однаковому механізму дифузії і внутрішнього тертя коефіцієнти D і η у газі прямопропорційні один до одного:

$$D \sim \eta. \quad (6.51)$$

У рідині механізм внутрішнього тертя відрізняється від механізму дифузії. Оскільки молекули рідини тривалий час перебувають біля положень рівноваги, то рухома маса рідини захоплює сусідні шари в основному за рахунок сил зчеплення. Із збільшенням температури текучість рідини збільшується, а в'язкість – зменшується. Тому, як встановив Я.І. Френкель, в'язкість рідини обернено пропорційна до коефіцієнта дифузії:

$$\eta_p \sim \frac{1}{D_p}. \quad (6.52)$$

При нагріванні рідина “розрихлюється” і збільшується її вільний об’єм $V - b$ (де b – стала у рівнянні Ван дер Ваальса, що визначає недоступну для молекул частину повного об’єму V системи). Враховуючи це, запишемо дуже просту формулу, яка описує залежність в’язкості рідини від температури:

$$\eta_p = \frac{B}{V - b}, \quad (6.53)$$

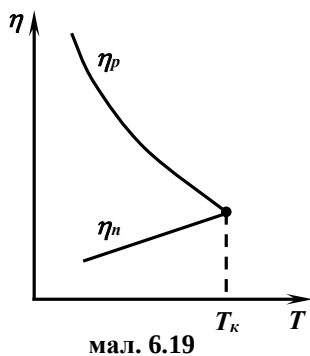
де B – константа, різна для різних рідин.

Формула Бачинського добре узгоджується з дослідями, але не показує явної залежності η_p від температури. Я.І. Френкель вивів формулу, яка безпосередньо пов’язує η_p з температурою T :

$$\eta_p = \text{const} \cdot e^{\frac{W}{kT}}. \quad (6.54)$$

Тут W – енергія, яку потрібно надати молекулі рідини, щоб вона могла перестрибнути з одного положення рівноваги в інше. Величина W за звичай має порядок $(2 \div 3) \cdot 10^{-20}$ Дж. Тому згідно з (6.54), при нагріванні рідини, наприклад, на 10°C її в’язкість зменшується на 20-30%.

Із збільшенням температури в’язкість рідини швидко зменшується, а в’язкість пари повільно збільшується, і при критичній температурі T_k вони стають однаковими (мал. 6.19).



При пониженні температури в'язкість більшості рідин швидко збільшується. Але з цього правила є виняток. П.А. Капіца встановив, що при наближенні температури до абсолютного нуля гелій не тільки не збільшує своєї в'язкості, але й переходить у надтекучий стан, що характеризується повною відсутністю в'язкості.

6.5. Рідкі розчини. Закон Рауля і Генрі. Осмотичний тиск

6.5.1. Розчин. Теплота розчинення

Порівняно рідко доводиться мати справу з чистими рідинами, тобто такими, які містять у собі частинки одного певного виду.

Здебільшого трапляються рідини, які є сумішами різних речовин. Якщо одна з них є у такій суміші в кількості набагато більшій, ніж інші, то вона називається розчином, а речовина, яка переважає, є розчинником.

Обмежимося випадком бінарних розчинів, які складаються тільки з двох речовин – розчинника і розчиненої речовини.

6.5.1.1. Концентрація

Кількісно розчини характеризуються концентрацією, яка визначає вміст тієї чи тієї частини розчину. Є багато способів виражати концентрацію.

1. Вагова частка – відношення ваги даної складової частини до ваги всього розчину. Якщо виразити її у відсотках, то отримаємо вагову концентрацію.

2. Молярна частка – відношення кількості молів розчиненої речовини до загальної кількості молів у розчині. Виражена у відсотках, вона називається *молярною* концентрацією.

Для речовин, які складаються не з молекул, а з атомів, так само визначається атомна концентрація.

Якщо в розчині є n_1 молів однієї речовини і n_2 молів другої, то молярні концентрації виражаються так:

– молярна концентрація речовини 1:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

– молярна концентрація речовини 2:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

3. Молярність – кількість молів розчиненої речовини в 1000 грамах розчинника.

У деяких особливих випадках концентрацію розчину характеризують величиною його густини і виражають в особливих умовних одиницях – у поділках приладу для вимірювання густини – ареометра.

Концентрація, як і тиск та температура, є основним параметром стану.

У деяких випадках речовини можуть розчинятися одна в одній необмежено, тобто концентрація розчину може бути будь-якою (розчин спирту у воді або води у спирті).

Є й такі речовини, які у даному розчиннику можуть розчинятися тільки до певної концентрації. Подальше розчинення при даних тиску і температурі неможливе. Ця максимальна рівноважна концентрація називається розчинністю.

Розчин з максимальною концентрацією (тобто з концентрацією, яка дорівнює розчинності) називається насиченим розчином.

Розчинність залежить від температури і тиску, зростаючи з підвищенням температури і зменшуючись з підвищенням тиску.

6.5.1.2. Механізм розчинення

Багато властивостей розчинів, навіть при малих концентраціях розчиненої речовини, помітно відрізняються від властивостей чистих рідин, зокрема й чистого розчинника. Це пов'язано з тим, що у розчинах ми маємо справу з складнішими взаємодіями частинок.

У чистих рідинах усі частинки однакові, а в розчинах є частинки різних речовин. Якщо у рідині *A* розчинена речовина *B*, то у такому розчині важливі взаємодія і між собою частинок *A* (взаємодія *A-A*), частинок *B* (взаємодія *B-B*), і частинок *A* з частинками *B* (взаємодія *A-B*).

Усі ці взаємодії різні, величина та відносна роль кожної з них залежить від концентрації і тому зрозуміло, що рідкий розчин є значно складнішою системою, ніж звичайна рідина, хоча розчинена речовина рівномірно розподілена у розчиннику.

Саме розчинення є наслідком взаємодії частинок розчиненої речовини з частинками розчинника. Саме вони послаблюють сили притягання, які втримують разом частинки речовини, яка розчиняється, так що завдяки тепловим рухам вони розходяться і поступово розподіляються у всьому об'ємі розчинника.

У багатьох випадках розчинення супроводжується зміною самої природи частинок розчиненої речовини. Так буває при розчиненні у воді солей, кислот, лугів. Молекули таких речовин у розчині розпадаються на окремі частинки – іони, які несуть позитивний і негативний електричний заряди, так що у розчині вже немає тих молекул, з яких складалась речовина до її розчинення.

6.5.1.3. *Теплота розчинення*

Розділення частинок розчиненої речовини і переведення їх у розчин потребують затрат енергії адже ці частинки до розчинення зв'язані між собою силами притягання. Проти цих сил і повинна бути виконана робота. Ця робота виконується силами взаємодії між частинками розчиненої речовини та розчинника.

Енергію розчинника називають теплотою розчинення. Її відносять до одного моля розчиненої речовини і вимірюють в *Дж/кіль* (*кал/кіль*).

Оскільки теплота, яка витрачається на розчинення (розділення частинок розчиненої речовини), береться із запасів внутрішньої енергії розчинника, то розчинення повинно приводити до охолодження розчинника, а отже, і всього розчину.

Однак розчинення часто призводить не до охолодження, а до нагрівання розчину. Пояснюється це тим, що між частинками розчинника та розчиненої речовини можуть діяти особливо великі сили притягання, завдяки яким вони з великими швидкостями рухаються одна до одної і з'єднуються в особливі

комплекси. Тепло, яке виділяється від цього, не тільки компенсує, а й значно перевищує ефект охолодження при розчиненні.

Можливі й такі розчини, при утворенні яких теплота не виділяється і не поглинається. Для цього потрібно, щоб сили взаємодії будь-яких частинок у розчині були однаковими. Такі розчини називають ідеальними (метиловий спирт CH_3OH у етиловому спирті $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бензол у толуолі).

6.5.2.1. Пружність насиченої пари над ідеальним розчином. Закон Рауля

Завдяки присутності розчиненої речовини кількість молекул розчинника на її поверхні (так само, як і в об'ємі) менша, ніж їх було б у чистому розчиннику. Відповідно до цього, кількість молекул розчинника, що випаровуються з такої поверхні, а отже, і тиск його насиченої пари над розчином буде меншим, ніж над поверхнею чистої речовини (якщо розчинена речовина також може випаровуватись, то йдеться тут про парціальний тиск пари розчинника).

Легко зрозуміти, що ця пружність пари має бути пропорційна до концентрації розчинника у розчині.

Якщо у розчиннику A розчинена речовина B , причому концентрація A дорівнює N_A , то тиск пари p_A визначається очевидною рівністю:

$$p_A = N_A p_A^0 = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^0,$$

де n_A і n_B – кількість молів речовини A і B , відповідно, p_A^0 – тиск насиченої пари чистої речовини A при цій самій температурі.

Для розчиненої речовини справедлива аналогічна рівність:

$$p_B = N_B p_B^0 = \frac{n_B}{n_A + n_B} p_B^0,$$

де p_B^0 – тиск насиченої пари над чистою речовиною B .

Проста закономірність виражена цими рівностями називається законом Рауля (1884). Цей закон справедливий для ідеальних розчинів. Однак він добре виконується і для будь-яких слабких розчинів.

Попередні рівності можна записати і у такому вигляді:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

$$\frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{n_A}{n_A + n_B}.$$

З формул видно, що відносна зміна рівноважного тиску пари однієї з компонент дорівнює концентрації другої компоненти.

У реальних розчинах тиск пари компонент порівняно з відповідними чистими речовинами змінюється не тільки внаслідок зміни відносного числа частинок, що випаровуються. Окрім того, відіграє роль те, що сили притягання між різними частинками ($A-B$) відрізняються від сил взаємодії однакових частинок ($A-A$ та $B-B$).

Зрозуміло, що коли сили $A-B$ перевищують сили $A-A$ та $B-B$, то вони перешкоджатимуть випаровуванню частинок з розчину і пружність насиченої пари буде меншою, ніж це впливає із закону Рауля.

З іншого боку, може трапитись і так, що присутність частинок B зменшує сили $A-A$, а частинки A послаблюють сили притягання $B-B$. Тоді частинки обидвох компонент будуть випаровуватися швидше, ніж з чистих речовин, і тиск над розчином буде більшим, ніж потрібно за законом Рауля.

6.5.2.2. Закон Генрі

Із закону Рауля випливає, що пружність насиченої пари розчиненої речовини $p_{реч}$ над розчином пропорційна до концентрації цієї речовини у розчині:

$$p_{реч} = KN_{реч} = p_{реч}^0 N_{реч},$$

K – стала, яка дорівнює тиску насиченої пари над чистою речовиною при тій самій температурі.

Тут мова йде про насичену пару. Це означає, що кількість частинок, які переходять з розчину у пару, дорівнює кількості частинок, які повертаються з пари назад у розчин.

Тому з однаковим правом можна говорити про випаровування розчиненої речовини з розчину та про розчинення її пари у розчиннику. Таким чином, можна записати:

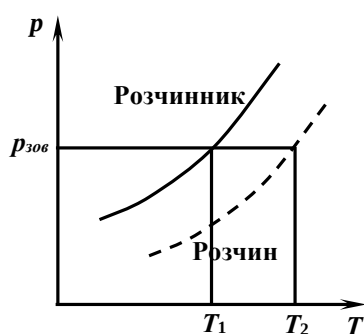
$$N_{реч} = \frac{1}{p_{реч}^0} p_{реч} = K' p_{реч}.$$

Це означає, що концентрація газу, розчиненого в рідині, пропорційна до його тиску над розчином. Це твердження називається законом Генрі (1803). Закон Генрі справедливий тільки для ідеальних розчинів.

6.5.2.3. Температура кипіння розчинів

Наслідком зміни пружності насиченої пари над розчином є зміна температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Відомо, що точка кипіння – це така температура, при якій тиск насиченої пари рідини дорівнює зовнішньому тиску (наприклад, атмосферному). А через те, що тиск насиченої пари над розчином менший, ніж над чистою речовиною, то розчин треба нагріти до значно вищої температури для того, щоб цей тиск дорівнював зовнішньому.



мал. 6.20

Це означає, що температура кипіння розчину вища, ніж чистого розчинника.

Пониження тиску пари розчинника над розчином є причиною підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником. Дійсно, при кипінні рідин тиск їх насиченої пари повинен дорівнювати зовнішньому тиску (наприклад, атмосферному). Якщо ж тиск насиченої пари над розчином менший, ніж над чистим розчинником, то розчин потрібно нагріти до вищої температури T_2 , щоб тиск дорівнював зовнішньому (мал. 6.20). На мал. 6.20 суцільною лінією показана залежність тиску насиченої пари чистого розчинника від температури, пунктирною лінією – тиск пари розчинника над розчином. Температура кипіння чистого розчинника T_1 та розчину T_2 визначається перетином зазначених кривих з прямою, що паралельна до осі абсцис (температур) і відповідає зовнішньому тиску $p_{\text{зов.}}$.

Для слабо концентрованих розчинів підвищення температури кипіння розчину $T_2 - T_1 = \Delta T$ пропорційне до мольної частки розчиненої речовини:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{r} \frac{v}{v+v_0}, \quad (6.55)$$

де r – мольна теплота випаровування розчинника. Співвідношення (6.55) одержується з рівняння Клапейрона-Клаузіуса та закону Рауля.

6.5.3. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа

Уявімо собі, що в одній посудині стикаються один з одним розчин та чистий розчинник. Очевидно, що частинки розчиненої речовини переходитимуть з розчину у розчинник і цей процес закінчиться лише тоді, коли розчинена речовина рівномірно розподілиться у всьому об'ємі розчинника (два розчини різних концентрацій).

Розчинена речовина неначе розширюється, прагнучи зайняти весь доступний їй об'єм розчинника, аналогічно як розширюється газ, щоб зайняти весь наданий йому об'єм.

Подібно до того, як газ тисне на стінки посудини, а при розширенні може виконувати роботу переміщення стінки, якщо вона рухома (поршень), розчинена речовина також повинна тиснути на ту межу, яка розділяє розчин і чистий розчинник або два розчини з різними концентраціями.

Цей тиск можна спостерігати, якщо помістити між розчином і чистим розчинником напівпроникну перегородку, тобто перегородку, через яку легко проходить розчинник, але не проходить розчинена речовина.

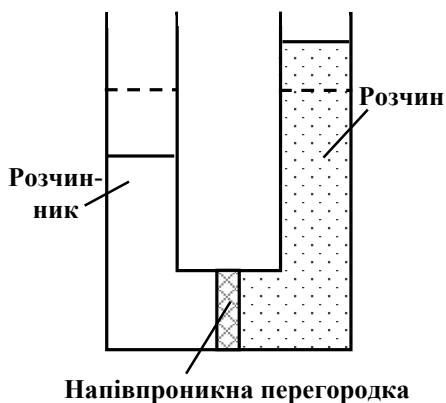
Тоді розчинник переходитиме в розчин і рівень рідини в тій частині посудини, де є розчин, підвищуватиметься.

Частинки розчиненої речовини неначе намагаються просунути перегородку крізь розчинник, але фактично переміщується не жорстко закріплена перегородка, а рівень рідини.

Тиск, який розчинена речовина створює на напівпроникну перегородку, називається *осмотичним тиском*, а викликане цим проникнення розчинника у розчин називають *осмосом*.

Рівень рідини розчину підніматиметься доти, доки гідростатичний тиск не дорівнюватиме осмотичному тиску.

Осмотичний тиск, як показує дослід, пропорційний до концентрації розчину і обернено пропорційний до його об'єму. Він залежить також від температури. Вант-Гофф показав (1887), що зв'язок між цими величинами має



мал. 6.21

вигляд:

$$\pi V = nRT.$$

Тут π – осмотичний тиск, V – об'єм розчину, n – кількість молів розчиненої речовини, R – універсальна газова стала, T – температура.

Закон, що виражається цим рівнянням, називається законом Вант-Гоффа.

Цілковита схожість рівняння закону Вант-Гоффа з рівнянням стану ідеальних газів показує, що частинки розчиненої речовини у слабкому розчині поведуться так само, як молекули ідеального газу. Таким чином, закон Вант-Гоффа можна сформулювати так: *осмотичний тиск розчиненої речовини дорівнює тискові тієї самої речовини у газоподібному стані у тому ж самому об'ємі і при тій же самій температурі.*

Осмотичний тиск не залежить від виду напівпроникної перегородки або від роду розчинника. Зрозуміло, що будь-які розчини з однаковою молярною концентрацією створюють однаковий осмотичний тиск. Як і в ідеальному газі, у дуже розбавленому розчині частинки не взаємодіють між собою.

Закон Вант-Гоффа буде несправедливим, коли розчинена речовина при розчиненні розпадається на іони (дисоціює). Це стосується усіх розчинів кислот, солей, лугів (електролітів).

Осмотичний тиск відіграє велику роль у житті тварин і рослин. Ним значною мірою визначається розподіл води і розчинених у ній речовин у тканинах. Це пов'язано з тим, що оболонки багатьох органів є напівпроникними перегородками.

6.6. Рідкі кристали

Багато речовин можуть перебувати у своєрідному фазовому стані, який одержав назву рідкокристалічного стану. За своїми механічними властивостями властивості речовин у цьому стані близькі до звичайних рідин: вони течуть і мають більшу чи меншу рухливість.

Водночас у рідких кристалах спостерігається анізотропія, яка легко виявляється в їх оптичних властивостях.

Розрізняють два основних типи рідких кристалів: нематичні і смектичні. У рідких кристалах нематичного типу при спостереженні під мікроскопом видно тонкі рухомі нитки. Звідси походить назва цих кристалів: грецьке слово “нема” означає нитка.

Смектичні рідкі кристали були виявлені вперше у милоподібних речовин і звідси одержали свою назву: грецьке слово “смеґма” означає мило.

Часто речовина, що утворює рідкий кристал, має полікристалічну структуру. Вона складається з великої кількості маленьких “кристаликів”, точніше краплин, різним чином орієнтованих одна відносно одної.

Рідкі кристали утворюють фазу речовини, проміжну між ізотропною рідкою фазою і звичайною кристалічною фазою. Область існування рідкокристалічного стану з боку низьких температур обмежена фазовим переходом кристал – рідкий кристал, з боку високих температур – переходом рідкий кристал – рідина. Іноді речовина може існувати у двох або більше рідкокристалічних модифікаціях.

Переходи з однієї рідкокристалічної фази в іншу, а також з кристалічної або ізотропної рідкої фази у рідкий кристал відбуваються при певних температурах і тиску та супроводжуються виділенням або поглинанням тепла.

Здатність речовин переходити у рідкокристалічний стан спричинена особливостями будови їх молекул, часто це досить великі молекули, які мають видовжену форму, тобто подібні до паличок. Перехід у рідкокристалічний стан з рідкого полягає у тому, що молекули в межах об'єму невеликого “кристалика” одержують певну взаємну орієнтацію.

У нематичних рідких кристалах порядок в орієнтації молекул характеризується тим, що поздовжні осі всіх молекул встановлюються паралельно. Упорядкована орієнтація молекул зумовлює анізотропію речовини у рідкокристалічному стані.

У смектичних рідких кристалах молекули розміщені шарами, причому самі шари досить рухливі. Поздовжні осі молекул орієнтуються перпендикулярно до поверхні шарів.

Рідкі кристали дуже чутливі до зміни зовнішніх умов: деякі їх властивості різко змінюються при порівняно незначних змінах температури, електричного поля, а також під дією світла. На цьому і ґрунтується практичне використання рідких кристалів.

Як виявилось в останні роки, рідкі кристали відіграють важливу роль у процесах обміну у живому організмі.

Питання для самоконтролю

1. Що таке кипіння? Чим воно відрізняється від випаровування?
2. Чому потенціальна енергія молекули пари дорівнює нулю? Чому дорівнює потенціальна енергія молекули всередині рідини?
3. Як обчислити роботу, яку потрібно виконати для випаровування одного моля рідини?
4. Що називають прихованою теплотою випаровування рідини? Як вона залежить від температури?
5. Запишіть умову, при якій рідина кипить.
6. Виведіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Що визначає це рівняння?
7. Яку енергію має молекула, що перебуває у поверхневому шарі рідини?
8. Як обчислити роботу, яку потрібно виконати, щоб молекула перейшла з об'єму рідини на поверхню?
9. Що називають коефіцієнтом поверхневого натягу? Який його фізичний зміст?
10. Який напрямок мають сили поверхневого натягу?

11. Як залежить коефіцієнт поверхневого натягу від температури? Чому існує така залежність?
12. Як залежить коефіцієнт поверхневого натягу від домішок? Чому домішки змінюють коефіцієнт поверхневого натягу чистої рідини?
13. Яка причина змочування рідиною твердого тіла?
14. Що таке крайовий кут? Виведіть формулу залежності крайового кута від коефіцієнтів поверхневого натягу на границі тверде тіло – рідина – газ.
15. Виведіть формулу Лапласа. Поясніть її.
16. Що таке капілярність? Коли рідина піднімається у капілярі, а коли опускається?
17. Від чого залежить висота піднімання (опускання) рідини у капілярі?
18. У чому полягає фізична суть методу визначення коефіцієнта поверхневого натягу шляхом зважування краплин?
19. Як знайти коефіцієнт поверхневого натягу методом відриву кільця?
20. Як знайти коефіцієнт поверхневого натягу методом капілярного піднімання?
21. Чим зумовлені явища переносу у рідинах?
22. Чи однакова поведінка коефіцієнта в'язкості газів і рідин? Як пояснюється така поведінка?
23. Що таке розчин? Які бувають розчини?
24. Сформулюйте закон Генрі.
25. Що таке осмотичний тиск? Запишіть закон Вант-Гоффа.
26. Сформулюйте та запишіть закон Рауля.
27. Чому розчини починають кипіти при вищих температурах, ніж чисті розчинники?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Поясніть, чому рідини навіть при великих тисках погано стискаються.
2. На одному кінці соломинки видули мильну бульбашку і піднесли інший її кінець до полум'я свічки. Чому полум'я свічки при цьому відхиляється у бік?

3. На кінцях соломинки видули мильні бульбашки різних діаметрів. Як будуть змінюватися їх розміри? Чому?
4. Чому маленькі краплі ртуті, розлиті на столі, мають форму, близьку до кулеподібної, а великі – розтікаються на столі?
5. На яку висоту підніметься вода у капілярній трубці, площа поперечного перерізу якої 1 мм^2 ? Температура води 18°C .

2,65 см

6. Знайдіть масу води, яка піднялася у капілярній трубці діаметром 0,5 мм при температурі 18°C .

$1,17 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$

7. У двох сполучених капілярних трубках радіусами 0,5 мм і 2 мм, відповідно, різниця рівнів ртуті дорівнює 10,5 мм. Знайдіть коефіцієнт поверхневого натягу ртуті.

0,47 Н/м

8. На яку висоту опуститься ртуть при 20°C між двома паралельними пластинками, відстань між якими 0,15 мм?

4,81 см

9. Сполучені капілярні трубки різного діаметра заповнені водою. Як зміниться різниця рівнів води в трубках при нагріванні води?

10. На скільки тиск, під яким перебуває повітря всередині мильної бульбашки діаметром 0,8 мм, більший від зовнішнього атмосферного тиску?

4,5 мм рт. ст.

ЛЕКЦІЯ № 7.

ТВЕРДІ ТІЛА

План

- 7.1. Кристалічний стан речовини.
- 7.2. Дефекти у кристалах.
- 7.3. Теплові властивості твердих тіл.

7.1. Кристалічний стан речовини

7.1.1. Кристалічний стан речовини

За єдиним винятком (гелій) усі речовини при доволі низьких температурах переходять у твердий стан. Це означає, що коли швидкості теплових рухів частинок стають малими, сили взаємодії між ними так обмежують переміщення атомів, що тіло набуває здатності зберігати свою форму і відновлювати її після припинення дії на нього зовнішньої сили.

Здатність твердих тіл зберігати форму є їхньою головною зовнішньою відмінністю від рідких і газоподібних речовин.

Тверді тіла мають багато інших властивостей, які відрізняють їх від рідких тіл, що у багатьох відношеннях є глибшими, ніж ті, що відрізняють рідини від газів.

Існують речовини, які за ознакою збереження форми слід віднести до твердих тіл, але які за всіма іншими ознаками не відрізняються від рідин. Такі речовини називаються аморфними. До них належить скло, різні смоли, пластмаси. Вони поводять себе як рідини з аномально великою в'язкістю, внаслідок якої вони при звичайних або низьких температурах не можуть текти. Проте при високих температурах вони набувають притаманної рідинам здатності текти.

У твердих тілах перехід у рідкий стан відбувається стрибком при цілком певній для даної речовини температурі – температурі плавлення. Ця та інші

особливості твердого стану вказують на певні внутрішні особливості у будові твердих тіл, яких немає у рідин та аморфних тіл.

Термодинамічно стан твердого тіла, як і рідин та газів, визначається параметрами стану: об'ємом, тиском та температурою.

Для ідеального газу рівняння, яке пов'язує ці три параметри, було виведене досить точно. Для реальних газів і рідин точне рівняння стану вже не могли вивести через складність врахування сил взаємодії між частинками. Тому доводиться використовувати наближене рівняння Ван дер Ваальса.

У випадку твердих тіл завдання ще важче, і у явному вигляді записати для них рівняння стану не можна. Для твердих тіл не можна скласти такого універсального рівняння, яке пов'язувало б параметри p , V , T і могло дати для їх опису те, що дає рівняння стану для ідеального газу.

Можна вважати доведеним, що властивості твердих тіл зумовлені переважно тим, що атоми (або інші частинки) розміщені не хаотично, як у рідинах чи газах, а у характерному для кожної речовини порядку, і при цьому у твердому тілі таке впорядковане розміщення атомів поширюється на весь об'єм тіла (так званий дальній порядок).

Такі тіла з правильним розміщенням частинок називаються кристалічними. Тільки їх слід вважати твердими тілами.

Доведено, що в аморфних тілах і рідинах упорядковане розміщення частинок поширюється лише на сусідні атоми (так званий ближній порядок).

Причиною переходу атомів до впорядкованого розміщення при утворенні твердого тіла є сили взаємодії між ними. Оскільки кристал при охолодженні утворюється сам собою, то атоми розміщуються у кристалі так, щоб їх потенціальна енергія у полі сил взаємодії була мінімальною. В іншому випадку вони не будуть у рівновазі. Звідси можна зробити висновок, що між атомами повинні діяти одночасно сили притягання і відштовхування, при цьому їх величина залежить від міжатомних відстаней.

Конфігурація атомів у кристалі та їх взаємні відстані у нормальних умовах повинні бути такими, щоб сили притягання і відштовхування дорівнювали одна одній.

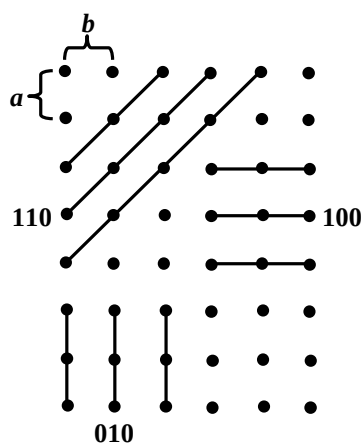
На мал. 5.1 показані криві залежності сили відштовхування F_1 і сили притягання F_2 від відстані між атомами. Ці криві несиметричні: сили відштовхування при збільшенні відстані зменшуються набагато швидше, ніж сили притягання. Завдяки цьому сумарна сила при відстанях між атомами, більших від деякого r_0 , є силою притягання, а при менших – силою відштовхування.

При відстані, яка дорівнює r_0 , сумарна сила дорівнює нулю. Це і є положення рівноваги атома. У цьому положенні його потенціальна енергія найменша.

7.1.2. Основні характеристики кристалів

Одним з важливих наслідків правильного порядку у розміщенні атомів є відмінність властивостей кристалу у різних напрямках. Таку відмінність властивостей називають анізотропією.

При правильному розташуванні атоми неминуче розміщуються з різною густиною вздовж різних напрямків.



мал. 7.1

На мал. 7.1 показано схему розміщення атомів у кристалі. При цьому треба уявити собі, що таким самим способом атоми розміщуються і за площиною рисунка, утворюючи просторову ґратку, у вузлах якої є атоми.

Якщо провести через вузли ґратки площини у різних напрямках, то побачимо, що густина розташування атомів на цих площинах різна. Цим, переважно, пояснюється анізотропія кристалів.

Анізотропія проявляється, наприклад, у тому, що коли кристал утворюється у таких умовах, що жодні зовнішні дії не впливають на його ріст, то він набуває певної форми з характерною для цієї речовини огранкою.

Кристал буває обмежений плоскими гранями, що утворюють між собою кути, властиві лише певному виду кристалів. Ці грані є саме тими площинами, у

яких частинки розміщені з найбільшою густиною, оскільки при рості кристалу саме до цих площин, а не до інших, переважно приєднуються нові атоми.

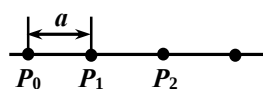
Зрозуміло, що у найщільніше заповнених площинах атоми найбільше зв'язані між собою, оскільки взаємні відстані між ними відносно малі.

З іншого боку бачимо, що щільно заповнені площини більш віддалені одна від одної, ніж площини, заселеність яких менша. Отже, атоми у площинах, що щільно заповнені, міцно зв'язані один з одним, але сила взаємодії між такими площинами невелика і вони порівняно легко відокремлюються одна від одної. Тому кристал розколюється по деяких певних площинах, так званих площинах спайності.

Кристал кам'яної солі розколюється на шматки, що мають форму прямокутних паралелепіпедів. Можна вважати, що площини зламу кристалів (площини спайності) – це саме ті, які містять найбільшу кількість атомів. Існування площин спайності – одна з характерних особливостей кристалів.

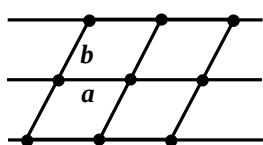
7.1.2.1. Геометрія кристалічної ґратки

Характерною особливістю кристалу, як було показано вище, є геометрично правильне розташування складових частин (атомів, молекул, іонів). Отже, кристал має неперервну періодичну структуру. З геометричного погляду таке розміщення частинок, що періодично повторюється, можна здійснити за допомогою операції паралельного перенесення, яка називається трансляцією.



мал. 7.2

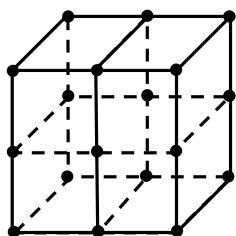
Уявімо (мал. 7.2), що ми переміщуємо деяку точку P_0 (центр ваги частинки) вздовж прямої на відстань a у положення P_1 ; потім на таку ж відстань – у положення P_2 і т. д.



мал. 7.3

За допомогою трансляції $\vec{a}$ ми отримаємо ряд точок або одновимірний ланцюжок точок. Трансляцію $\vec{a}$ можна подати вектором, що має певний напрямок і числове значення, яке дорівнює a і називається періодом трансляції.

Якщо застосувати до точки P_0 одночасно дії двох операцій трансляції $\vec{a}$ і $\vec{b}$, то отримаємо плоску сітку (мал. 7.3).



мал. 7.4

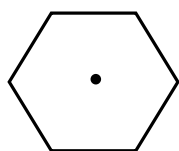
Нарешті, якщо точка P_0 зазнає одночасно трьох різних трансляцій $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$, то отримуємо так звану просторову ґратку (мал. 7.4). Паралелепіпед, утворений векторами $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$, називається елементарною коміркою.

Вектори $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$ – це міжатомні відстані у кристалічній ґратці. Їх числове значення порядку 10^{-10} м.

7.1.2.2. Симетрія кристалів. Елементи симетрії

Завдяки правильному періодичному розміщенню атомів кристал має певну симетрію. Поняття симетрії дуже звичне у щоденному житті (тіло людини, рослини, куля тощо).

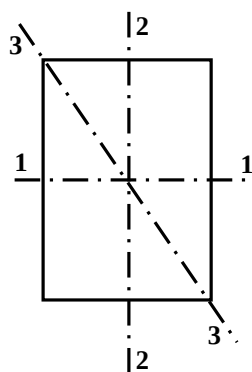
Якщо уявно провести площину вздовж нашого тіла через його середину і уявити собі цю площину такою, що дзеркально відбиває з обидвох боків, то будь-яка точка однієї половини тіла, коли вона відбивається від цієї площини, співпадає з відповідною точкою другої половини тіла. Прийнято говорити, що елементом симетрії тіла людини є площина симетрії.



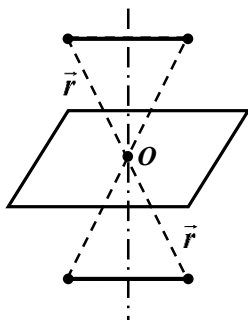
мал. 7.5

Симетричною є і фігура, показана на мал. 7.5. Симетрія її полягає у тому, що фігура співпадає сама з собою при повороті її навколо осі, що проходить через центр перпендикулярно до площини рисунка, на 60° . Ця вісь називається віссю симетрії фігури і є її елементом симетрії.

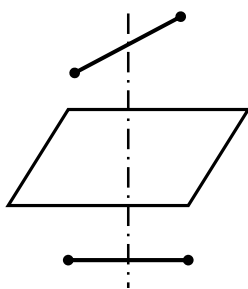
Ту чи ту симетрію кристала зручно подавати як сукупність окремих елементів симетрії. Для кристалу як цілого таких елементів симетрії є чотири. Вони мають такі назви: вісь симетрії, площина симетрії, центр симетрії, дзеркально-поворотна вісь симетрії.



мал. 7.6



мал. 7.7



мал. 7.8

Вісь симетрії. Якщо кристал має вісь симетрії, то він може суміщатися сам з собою, повертаючись на деякий кут навколо цієї осі. Залежно від симетрії кристалу величина кута повороту, потрібного для суміщення його самим з собою, може становити 360, 180, 120, 90 і 60 градусів (тобто $\frac{2\pi}{n}$, де $n = 1, 2, 3, 4$ або 6). Відповідно до цього, вісь симетрії називають віссю першого, другого, третього, четвертого або шостого порядку.

Площина симетрії. Якщо одна половина кристалу суміщається з другою при відбиванні у деякій площині як у дзеркалі, то вона є елементом симетрії кристалу і називається площиною симетрії.

Для фігури, показаної на мал. 7.6, такими елементами симетрії є площини 1 – 1 та 2 – 2. Площина 3 – 3, яка також ділить цю фігуру навпіл, не є площиною симетрії, оскільки відбивання у цій площині не суміщає одну половину фігури з іншою.

Центр симетрії. Якщо у кристалі є точка, яка має таку властивість, що при заміні радіус-вектора $\vec{r}$ будь-якої з частинок, які утворюють кристал, проведеного з цієї точки, на протилежний йому вектор $-\vec{r}$, кристал переходить у стан, що не відрізняється від вихідного, то ця точка, яку називають центром симетрії (або центром інверсії), є елементом симетрії кристалу (мал. 7.7).

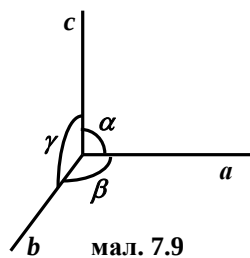
Поворотно-дзеркальна вісь. До цього елемента симетрії приводить одночасне застосування двох операцій – повороту навколо осі і дзеркального відображення у площині, перпендикулярній до осі

(мал. 7.8). Це означає, що кристал має поворотно-дзеркальну вісь симетрії, якщо його можна сумістити із самим собою, повернувши на деякий кут навколо осі і відобразивши у площині, перпендикулярній до цієї осі. Якщо кут повороту дорівнює $\frac{2\pi}{n}$, то n визначає порядок поворотно-дзеркальної осі

7.1.2.3. Класи симетрії

Перелічені елементи симетрії у різних кристалах можуть комбінуватися по різному. Тобто різні кристали можуть мати декілька елементів симетрії. Чим більшу кількість елементів симетрії має дане тіло, тим воно симетричніше. Куля, що має безліч осей симетрії, площин симетрії, центрів симетрії, є найсиметричнішою. Детальне вивчення показує, що є тільки 32 можливі комбінації елементів симетрії, кожна з яких називається класом симетрії.

У природі можуть існувати лише кристали, які належать до одного з 32 класів симетрії, що було підтверджено на досліді.



У кристалографії об'єднують зазначені 32 класи симетрії у 7 систем симетрії (або сингоній), які мають такі назви в порядку зростання симетрії (мал. 7.9):

- триклінна, що об'єднує два класи симетрії: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$;
- моноклінна, до якої входять два класи симетрії: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma \neq 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$;
- ромбічна (об'єднує три класи симетрії):
 $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- тригональна (об'єднує сім класів симетрії):
 $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$;
- гексагональна (об'єднує п'ять класів симетрії):
 $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$;
- тетрагональна (об'єднує сім класів симетрії):
 $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- кубічна (об'єднує п'ять класів симетрії):
 $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

7.1.2.4. Ґратки Браве

Повернемося до будови кристалічної ґратки. Для неї трансляція є основним елементом симетрії. Будь-яку кристалічну ґратку можна подати у вигляді правильно укладених паралелепіпедів – елементарних комірок. Усі

елементарні комірки, які утворюють ґратку, однакові за формою та об'ємом і у кожній з них є однакова кількість атомів.

У всіх вершинах елементарних комірок містяться однакові атоми, тому всі ці вершини еквівалентні одна одній і є вузлами ґратки.

Кожен з цих вузлів можна сумістити з будь-яким іншим за допомогою паралельного перенесення на один з періодів ґратки. Сукупність еквівалентних вузлів ґратки, які можуть бути поєднані один з одним лише за допомогою паралельного перенесення (трансляції), утворює так звану трансляційну ґратку кристалу або ґратку Браве.

Отже, ґратка Браве є паралелепіпедом, побудованим за допомогою паралельного перенесення якого-небудь з вузлів у трьох напрямках. За такі напрямки (координатні осі) вибирають напрямки, які паралельні до осей симетрії кристалу або перпендикулярні до його площин симетрії.

У кристалографії ці напрямки вибирають як кристалографічні осі.

У паралелепіпедах, побудованих за таким принципом, еквівалентні вузли (атоми) можуть розміщуватися не лише у вершинах, а й у центрі граней, у центрі діагональної площини. У першому випадку ґратка Браве називається гранецентрованою, а в другому – об'ємноцентрованою (мал. 7.10).



мал. 7.10

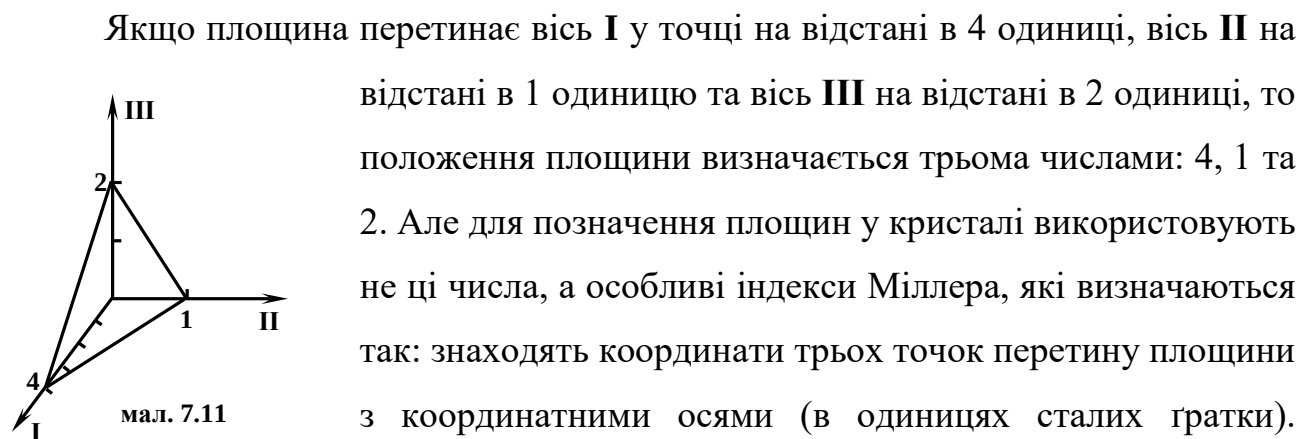
Співвідношення довжин ребер a , b , c ґратки Браве і кути між ними можуть бути різними. При цьому постає питання, скільки може бути різних типів ґраток Браве. Можна показати, що є тільки 14 різних типів ґраток Браве. Оскільки за координатні осі, на яких будують ці елементарні паралелепіпеди, вибрано кристалографічні осі кристалу, то кожен з ґраток Браве можна віднести до однієї з семи зазначених вище систем, які мають такі назви: триклінна, моноклінна, гранецентрована моноклінна, проста ромбічна, ромбічна з центрованою

основою, ромбічна об'ємноцентрована, ромбічна гранецентрована, гексагональна, ромбоедрична, тетрагональна проста, тетрагональна об'ємноцентрована, кубічна проста, кубічна об'ємноцентрована, кубічна гранецентрована.

7.1.2.5. Символічні позначення площин і напрямків у кристалі

Анізотропія кристалу вимагає виділяти і певним способом позначати різні площини та напрямки у кристалі. Для цього використовують систему координат, яка пов'язана з кристалом так, що координатні осі проводять паралельно до осей симетрії або перпендикулярно до площин симетрії, а початок координат співпадає з одним з вузлів ґратки. Координати у такій системі вимірюють в одиницях, які дорівнюють міжatomним відстаням у даному напрямку (ці відстані називаються сталими або параметрами ґратки).

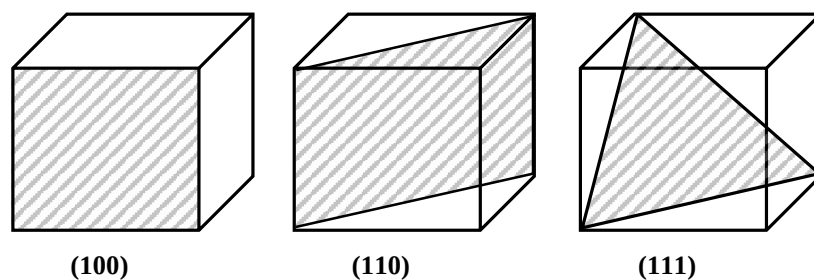
Положення і орієнтація довільної площини однозначно визначаються координатами будь-яких трьох точок цієї площини, наприклад, тих, у яких вона перетинається з трьома осями координат (мал. 7.11).



Якщо площина перетинає вісь **I** у точці на відстані в 4 одиниці, вісь **II** на відстані в 1 одиницю та вісь **III** на відстані в 2 одиниці, то положення площини визначається трьома числами: 4, 1 та 2. Але для позначення площин у кристалі використовують не ці числа, а особливі індекси Міллера, які визначаються так: знаходять координати трьох точок перетину площини з координатними осями (в одиницях сталих ґратки). Обернені значення знайдених чисел зводять до спільного знаменника і знаменник відкидають. Чисельники дробів і є індексами Міллера. Для розглянутої площини оберненими значеннями знайдених чисел 4, 1, 2 є $\frac{1}{4}$, 1, $\frac{1}{2}$.

Їх спільний знаменник дорівнює 4, тобто маємо: $\frac{1}{4}$, $\frac{4}{4}$, $\frac{2}{4}$. Отже, індекси Міллера: 1 4 2. Ці числа беруть у круглі дужки і записують так: (1 4 2). Такий вибір індексів визначає не одну площину, а всю сім'ю паралельних площин. Буквами індекси Міллера позначають через **h**, **k**, **l**.

Якщо площина паралельна до однієї з осей координат, тобто перетинає її в нескінченності, то відповідний індекс Міллера дорівнює нулю (мал. 7.12).



мал. 7.12

Напрями у кристалі також задаються індексами, які визначаються так: уздовж напрямку, який визначають, вибирають деякий вектор довільної довжини і знаходять величини складових цього вектора по осях координат в одиницях сталої ґратки. Тоді індексами цього напрямку будуть найменші цілі числа, відношення яких між собою дорівнюють відношенню складових вектора.

Наприклад, якщо компоненти вектора дорівнюють відповідно 6, 4 та 8 одиниць, то індексами напрямку, що відповідає цьому вектору, будуть 3, 2 та 4. Ці числа беруть у квадратні дужки: $[3\ 2\ 4]$. Буквами індекси напрямків позначають через u , v та w .

Напрямок, який визначається цим набором індексів $[u\ v\ w]$, іноді (а для кубічного кристалу завжди) є перпендикулярним до площини з таким самим набором індексів $(h\ k\ l)$.

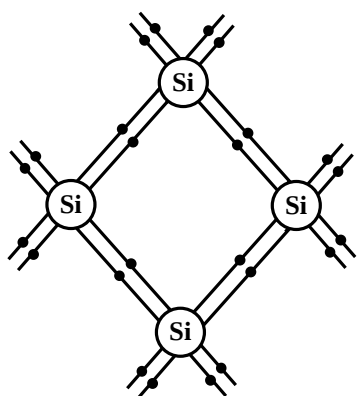
7.1.3. Іонні, ковалентні, молекулярні та металічні кристали

Залежно від природи частинок, які утворюють кристали, і від характеру сил, які діють між частинками, можливі чотири типи кристалічних структур: іонні, атомні (ковалентні), металічні й молекулярні.

Іонні кристали. У кристалів цього типу у вузлах кристалічної ґратки є іони різних знаків. Сили взаємодії між ними мають електричну природу (кулонівські сили), змінюються вони обернено пропорційно до квадрата відстані. Зв'язок такого роду називається гетерополярним або іонним.

Ґратка кухонної солі (NaCl) належить до простої кубічної системи (додатно заряджені іони натрію, від'ємно заряджені іони хлору). Кристали багатьох речовин, які у хімії називаються солями, є іонними кристалами. Вони “утримуються” силами притягання між різнойменно зарядженими іонами. Температура плавлення іонних кристалів доволі часто висока (NaCl: 800°C; KCl: 790°C).

Атомні кристали. У вузлах кристалічної ґратки атомного кристалу розміщуються нейтральні атоми. Кристали цього типу утворюються за рахунок ковалентних (гомеополярних) зв'язків між атомами (мал. 7.13).



мал. 7.13

Ковалентний зв'язок характерний не тільки для атомних кристалів, але й для ряду двоатомних сполук (H_2 , O_2 , N_2 ,). Такий зв'язок породжується колективізацією електронів: по одному від кожного атома. Між двома атомами, які колективізували свої зовнішні валентні електрони, виникає дуже сильне взаємне електричне притягання. Ковалентний зв'язок має направлений характер. Такий зв'язок може здійснюватися однією, двома, трьома і чотирма парами електронів, що відповідає валентності атомів. Так, у кристалах алмазу, кремнію, германію усі чотири валентні електрони атомів беруть участь у створенні ковалентного зв'язку.

Чотири валентних електрони кожного атома кремнію колективізовані з електронами чотирьох ближніх атомів кремнію (по одному електрону від кожного атома на один зв'язок) (мал. 7.13).

Таке усупільнення електронів приводить до заповнення валентних оболонок атомів (кількість електронів оболонки дорівнює 8).

Ковалентний зв'язок дуже сильний, про що свідчить висока твердість і висока температура плавлення таких речовин, як алмаз і кремній.

У графіті ковалентний зв'язок реалізується тільки в його шарах, де атоми вуглецю мають три близьких сусіди. Між атомами різних шарів діють сили Ван дер Ваальса, значно слабші, ніж обмінні сили, породжені колективізацією електронів.

Перехід графіту в алмаз відбувається при температурах, вищих за 1700°C та дуже високих тисках (до 10^{10} Па).

Металічні кристали. Ці кристали містять у вузлах кристалічної ґратки додатні іони, у просторі між якими рухаються вільні електрони. Зв'язок у таких кристалах здійснюють вільні електрони, які належать усій системі в цілому. Очевидно, така ґратка розпалась би під впливом сил відштовхування іонів, якщо б електрони, колективізовані при утворенні кристалу, не перебували між вузлами ґратки.

Вільні електрони переміщуються по об'єму кристалу, ніби не зауважуючи іонів, які знаходяться у вузлах кристалічної ґратки. Цим пояснюється висока електропровідність металів.

Молекулярні кристали. У вузлах ґраток таких кристалів розміщуються певним чином орієнтовані молекули. Силами зв'язку у цьому випадку виступають міжмолекулярні сили Ван дер Ваальса.

Молекулярні кристали можуть утворювати одноатомні молекули інертних газів, неполярні двоатомні молекули, такі як, H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , ..., багатоатомні молекули парафінів та інших органічних сполук.

Кристали, які складаються з неполярних молекул, зазвичай мають малу міцність та низьку температуру плавлення. Молекули багатьох речовин мають постійний дипольний електричний момент (полярні молекули). Кристали, які складаються з полярних молекул, завдяки значнішим силам взаємодії є міцнішими.

Частинки однієї і тієї ж речовини можуть утворювати різні за своїми властивостями кристалічні структури. Лід, наприклад, залежно від температури і тиску може існувати більше, ніж в п'яти різних кристалічних модифікаціях.

7.2. Дефекти у кристалах

7.2.1. Монокристали та полікристали

Здавна відомо, що деякі тверді тіла трапляються у природі у вигляді кристалів – тіл, грані яких є правильними багатокутниками.

Форма цих багатокутників залежить від умов утворення кристалу, але найхарактернішою властивістю кристалу є сталість кутів між його ребрами та відповідно між гранями. Так, кристал кухонної солі може мати форму куба, паралелепіпеда або призми, а також тіла довільної конфігурації. Але завжди в його вершині є три ребра, які утворюють між собою прямі кути.

Великий одиничний кристал, який має більш-менш правильну форму, називається монокристалом (від грецького *monos* – один).

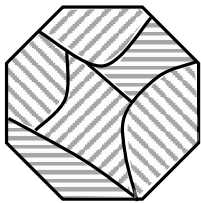
Характерною особливістю монокристалу є його анізотропія, тобто різні фізичні властивості у різних напрямках.

Анізотропія механічних властивостей монокристалу проявляється насамперед у тому, що його міцність у різних напрямках різна. Якщо, наприклад, виготовити з деякого монокристалу кулю, а потім ударом розбити її, то вона розколеться на шматки, грані яких утворюють кути, властиві для даної речовини. А це й означає, що міцність монокристалу у цих напрямках мінімальна.

Різною є і пружність монокристалу у різних напрямках. А оскільки швидкість звуку залежить від пружних властивостей речовини та її густини, то, як показує дослід, швидкість поширення звуку у монокристалах у різних напрямках різна.

Анізотропія теплових властивостей монокристалів проявляється у тому, що коефіцієнти лінійного розширення і теплопровідності мають різні значення у різних напрямках.

З розплавів металів можна одержати монокристали, якщо прийняти спеціальні міри. Якщо просто охолодити, наприклад, розплавлене залізо, то одержане тверде тіло не проявлятиме анізотропії. Причину цього можна встановити, якщо добре відполіровану і протравлену його поверхню розглянути під мікроскопом.



мал. 7.14

Виявляється (мал. 7.14), що речовина складається з окремих зерен розмірами порядку $10^3 - 10^4 \text{ \AA}$. Кожне таке зерно – це кристал, який прийняв неправильну форму, оскільки його росту перешкоджали сусідні кристалики. Така зерниста структура, що утворилася при звичайному охолодженні, називається полікристалічною (полікристалом) (від грецького *poly* – багато).

Оскільки кристалографічні осі всіх зерен орієнтовані хаотично, їх анізотропія на великих відстанях не може проявлятися. Через це полікристал є ізотропним: його властивості в середньому в усіх напрямках однакові.

Велика кількість твердих тіл, що трапляються у природі – каміння, пісок, метали, солі – мають полікристалічну структуру. Виникнення великих монокристалів є виключним явищем, яке має місце при особливо сприятливих умовах.

7.2.2. Дефекти у кристалах

У реальних кристалах не можна спостерігати такого бездоганного порядку і такої періодичності у розміщенні атомів, про які говорилося вище.

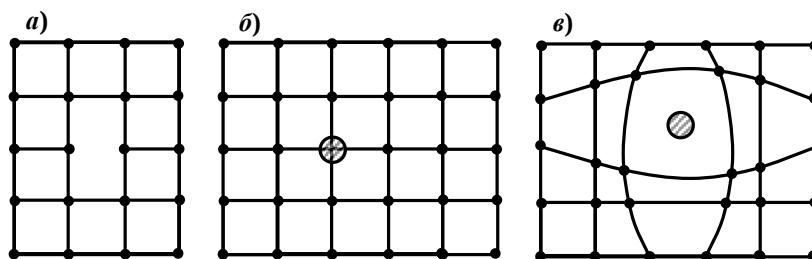
Насамперед слід зазначити, що хоча й атоми у кристалічній ґратці перебувають у тих місцях, які відповідають їх рівновазі, це не означає, що вони перебувають у стані спокою. Атоми у твердому тілі, як і в рідині та газі, перебувають у безперервному тепловому русі, енергія якого визначається температурою тіла.

Ці рухи мають характер малих коливань навколо положень рівноваги, які є вузлами ґратки. Навіть якщо б кристал мав ідеально правильну будову, теплові рухи атомів самі собою порушували б точну періодичність ґратки. Адже в кожен момент деяка частина атомів перебуває у положенні крайнього відхилення від положення рівноваги, інша – у положенні, близькому до середнього, ще інша – в певному проміжному положенні і т.д., а це призводить до порушення періодичності ґратки. Тільки при абсолютному нулі температури кристал був би вільний від таких порушень періодичності, був би цілком упорядкованим.

У реальних кристалічних ґратках існують відхилення від цього ідеального розміщення атомів, про яке вже говорилося вище.

Усі такі відхилення називають дефектами кристалічної ґратки. Їх можна розділити на макроскопічні та мікроскопічні. До макроскопічних дефектів належать тріщини, порожнини, чужі макроскопічні включення тощо.

Найпростішими мікроскопічними дефектами є точкові дефекти. До них належать відсутність атома у будь-якому вузлі (вакансія) (мал. 7.15, а), заміщення “свого атома” ґратки іншим “чужим” атомом (мал. 7.15, б), розміщення свого або чужого атома у міжвузловому просторі (міжвузловий атом) (мал. 7.15, в).



мал. 7.15

Точкові дефекти (вакансії і міжвузлові атоми) можуть виникати у результаті теплових флуктуацій. Такі дефекти називаються термодинамічно рівноважними. Вони такі ж неминучі, як і броунівський рух або будь-які флуктуації.

При нагріванні кристалу концентрація вакансій і міжвузлових атомів зростає за експоненціальним законом. Перший вид дефектів ще називають дефектами типу Шоттки, а другий – дефектами за Френкелем.

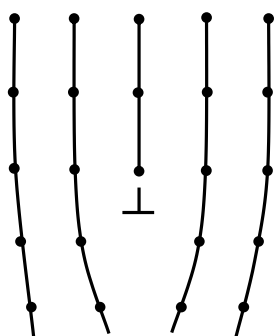
Енергія точкових дефектів значно більша від енергії теплових коливань ґратки. Наприклад, для міді енергія вакансії $E_v \approx 1 \text{ eV}$, енергія міжвузлового атома $E_M \approx 3 \text{ eV}$, у той час, як енергія теплових коливань kT навіть біля температури плавлення (1085°C) становить всього $0,12 \text{ eV}$. Тому рівноважна концентрація точкових дефектів, як правило, невелика. Так, для міді біля температури плавлення рівноважна концентрація вакансій і міжвузлових атомів, якщо її оцінити за формулою Больцмана, буде:

$$C_v \approx \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \sim 10^{-4}, C_M \approx \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \sim 10^{-4}.$$

Але в кристалах у результаті загартування, опромінення нейтронами і т.д. концентрація точкових дефектів часто буває набагато вища від рівноважної.

Окрім точкових дефектів, у кристалах спостерігаються лінійні дефекти, які одержали назву дислокацій. Дислокації – це специфічні лінійні дефекти кристалічної ґратки, які порушують правильне чергування атомних площин.

На відміну від точкових дефектів, які порушують ближній порядок, дислокації порушують дальній порядок у кристалі, відповідно порушуючи всю його структуру. Тому дислокації відіграють дуже важливу роль у механічних властивостях твердих тіл. Розрізняють два головних типи дислокацій: крайові та

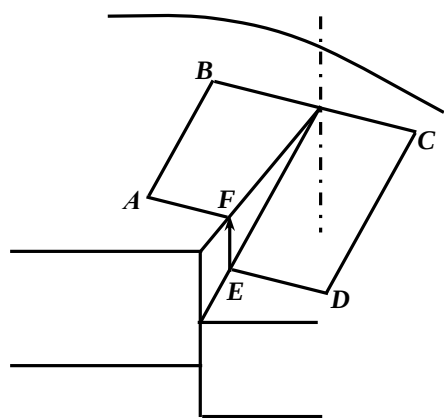


мал. 7.16

гвинтові (мал. 7.16, 7.17).

Крайова дислокація характеризується зайвою кристалічною площиною, яка вставлена між двома сусідніми шарами атомів. Лінією дислокації у цьому випадку є пряма, яка перпендикулярна до площини рисунка і позначена на ньому значком $\perp$. Зайвий шар атомів розміщений над цим значком. Крайова дислокація може існувати протягом десятків і сотень міжатомних відстаней.

Гвинтову дислокацію можна наочно уявити, зробивши “розріз” ґратки по півплощині і змістивши частини ґратки назустріч одна одній на один період паралельно до краю розрізу (мал. 7.17). Цей край називається лінією гвинтової дислокації і зображений на малюнку пунктиром.



мал. 7.17

Для визначення виду дислокації використовують метод Бюргерса. Назвемо контуром Бюргерса контур, складений з основних векторів трансляції ґратки так, щоб він

замикався в ідеальному кристалі.

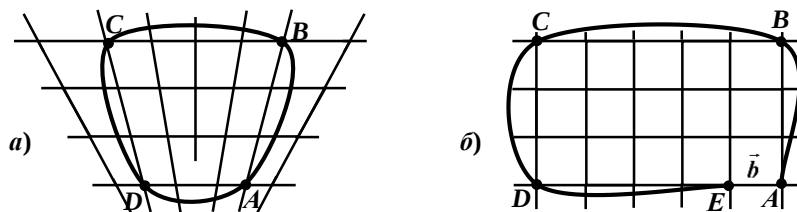
У дефектному кристалі при обході навколо лінії дислокації контур Бюргерса виявиться розімкнутим. Вектор, який з’єднує кінцеву точку контура

Бюргерса з початковою, називається вектором Бюргерса (вектор EF , мал. 7.17).

У випадку крайової дислокації вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації (мал. 7.18, вектор $\vec{b}$), а у випадку гвинтової дислокації паралельний до лінії дислокації (мал. 7.16, вектор EF).

Дислокації і їх рух можна спостерігати за допомогою електронного мікроскопа. Інший метод ґрунтується на травленні кристалу спеціальним травником. У місцях виходу дислокацій на поверхню кристалу руйнування його відбувається інтенсивніше. Завдяки цьому виникають ямки травлення, які роблять дислокації видимими.

Для характеристики кількості дислокацій у тілі визначають їх густину. Густиною дислокацій називається кількість дислокаційних ліній, які перетинають одиничну площадку, уявно проведену у тілі. Ця кількість змінюється приблизно від $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ у найдосконаліших чистих кристалах до $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ у сильно деформованих металах.



мал. 7.18

7.2.2.1. Вплив дислокацій на міцність кристалі

Розглянемо вплив дислокацій на міцність кристалів на розрив.

Теоретичні оцінки міцності показують, що ця величина для кристалів може досягти $\sim 10^4 \text{ Н/мм}^2$. Насправді ж, у багатьох випадках одержане експериментальне значення міцності приблизно в 1000 разів менше. Це неспівпадіння пояснюють тим, що теорія не враховувала наявності дефектів у реальних кристалах.

Доведено, що на міцність кристалів насамперед впливають мікроскопічні поверхневі та об'ємні тріщини, які в них є.

Один з механізмів впливу тріщин полягає у тому, що напруга в межах тріщин розподіляється нерівномірно. Вона максимальна біля країв тріщин і може в багато разів переважати середню напругу в кристалі.

Експериментально встановлено, що при зануренні кристалів кухонної солі у воду їх міцність зростає від 5 Н/мм^2 до 1600 Н/мм^2 , тобто до величини, близької до теоретичної. Цей результат можна пояснити розчиненням у воді поверхневого шару кристалу і ліквідацією у ньому мікротріщин та інших дефектів.

Існують і інші причини зниження міцності кристалів на розрив. Як показав П. Ребіндер (1898–1972), на міцність матеріалів великий вплив здійснюють поверхнево-активні речовини, які адсорбуються на поверхні тіл і понижують при цьому їх поверхневу енергію. Вважають, що частинки адсорбованих речовин розширюють зародкові тріщини, проникаючи при цьому у глибину тіла та сильно зменшуючи його міцність.

Вплив дефектів на міцність матеріалів яскраво проявляється при розгляді так званого “масштабного фактору”, тобто залежності середньої міцності зразка даного матеріалу від його розміру.

Для тонких ниток ця залежність є дуже яскравою. Наприклад, міцність скляних ниток з діаметром 22; 16; 12,5; 8 і 2 *мкм* відповідно дорівнює 220; 1000; 1400; 2000; 5500 *Н/мм*². При зменшенні діаметра від 22 до 2,5 *мкм* міцність ниток збільшується у 25 разів. Це пояснюється тим, що ймовірність зустрічі “небезпечного дефекту” (наприклад, тріщини), який призводить до розриву зразка, для тонких ниток менша, ніж для товстих.

Міцність матеріалу збільшується у результаті зменшення інтенсивності процесів зародження тріщин, а також у результаті створення перешкод для їх поширення у тілі. Тому найміцніші матеріали можуть бути одержані двома протилежними способами. Один з них полягає в одержанні бездефектних (ниткоподібних) кристалів, де відсутні джерела внутрішніх напруг, на яких можуть зароджуватися тріщини.

Інший шлях, навпаки, полягає у максимальному спотворенні правильної структури кристалу, що утруднює поширення у тілі тріщин і пластичних

деформацій (легування, наклеп – сильне пластичне деформування кристалічної ґратки при холодній обробці металів, загартування).

7.2.2.2. Адсорбція. Ефект Ребіндера

Усі міркування і розрахунки, які приводять до висновку про наявність у рідинах надлишку енергії у поверхневому шарі, справедливі і для твердих тіл – як аморфних, так і кристалічних. Через анізотропію кристалів їх поверхнева енергія і поверхневий натяг є різними на різних гранях монокристалу.

Уже згадувалося, що при відсутності зовнішніх сил форма рідини цілком визначається силами поверхневого натягу і вільна рідина набирає форму кулі. У кристалах цього не відбувається завдяки їх малій текучості. Але звідси зовсім не випливає, що сили поверхневого натягу не відіграють в них жодної ролі. Встановлено, що вони суттєво впливають на такі механічні властивості кристалів, як міцність і твердість.

Деякі речовини, які називаються поверхнево-активними, легко концентруються на поверхні іншої речовини, утворюючи на ній дуже тонкий шар, найчастіше мономолекулярний, тобто шар товщиною в одну молекулу. Таке явище називається адсорбцією. Наприклад, на поверхні води добре адсорбується бутиловий спирт, на поверхні цинку – ртуть і олово.

Встановлено, що адсорбція супроводжується різким зменшенням поверхневої енергії, а отже, і зменшенням поверхневого натягу. Наприклад, якщо в одній літрі ртуті розчинити 0,48 г цезію, то поверхневий натяг ртуті зменшиться від 0,47 Н/м до 0,228 Н/м, тобто більше, ніж вдвічі. А концентрація цезію у ртуті становить всього $3,5 \cdot 10^{-3} \%$.

Досліджено, що при адсорбції поверхнево-активних рідин на поверхні твердих тіл їх механічні властивості різко змінюються, зокрема, суттєво зменшується їх міцність. Про це свідчить такий дослід. Цинк при кімнатних температурах дуже пластичний, тому цинкову пластинку товщиною 2-3 мм легко можна зігнути під прямим кутом і при цьому вона не ламається. Якщо ж цю пластину перед згином почистити від окислів і нанести на її поверхню краплину ртуті масою навіть кілька міліграм, то характер деформації суттєво

зміниться. З-під краплі ртуті побіжить тонка тріщина і пластинка розпадеться на два куски.

В інженерній практиці відомі випадки, коли міцність конструкцій значно зменшувалася, якщо ці конструкції працювали не у повітрі, а в інших середовищах.

У 1928 році академік П. Ребіндер висунув ідею, що зміна міцності твердих тіл при їх взаємодії з поверхнево-активними речовинами зумовлена зменшенням поверхневого натягу.

Дефекти кристалу типу дислокацій, границі зерен і мікротріщин мають надлишкову поверхневу енергію. Оскільки при адсорбції поверхнево-активних речовин поверхневий натяг зменшується, то відповідно зростає поверхня цих дефектів так, що повна енергія поверхневого шару, що дорівнює добутку поверхневої енергії на площу поверхні, залишається сталою. Збільшення поверхні дефектів, природно, зменшує міцність тіла.

Явище полегшення деформації і руйнування твердих тіл у результаті зменшення поверхневої енергії цих тіл при адсорбції ними поверхнево-активних речовин називається ефектом Ребіндера.

Цей ефект широко застосовується:

- при обробці металів різанням із застосуванням поверхнево-активних речовин як додаток до мастильно-охолоджувальних рідин, що значно збільшує швидкість різання;
- при видобутку нафти: нафтові свердловини мають глибину у декілька кілометрів і проходять через дуже міцні породи. Щоб полегшити роботу долота, у свердловину закачують розчин поверхнево-активних речовин. При цьому процес буріння помітно полегшується.

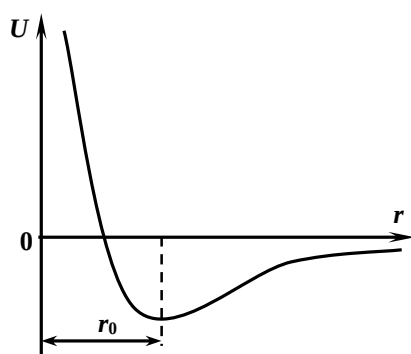
У зв'язку з використанням у реакторах рідких металів як теплоносіїв виникла потреба зміни міцності металів у присутності розплавів інших металів. Аналогічні проблеми мають місце і в ракетній техніці.

Звернемо увагу на те, що поверхнева енергія – це енергія, яка припадає на одиницю площі (про що було сказано вище), тобто коефіцієнт поверхневого натягу: $\alpha = \frac{E_{\text{повна}}}{\Delta S}$, $E_{\text{повна}} = \alpha \Delta S$ – повна енергія.

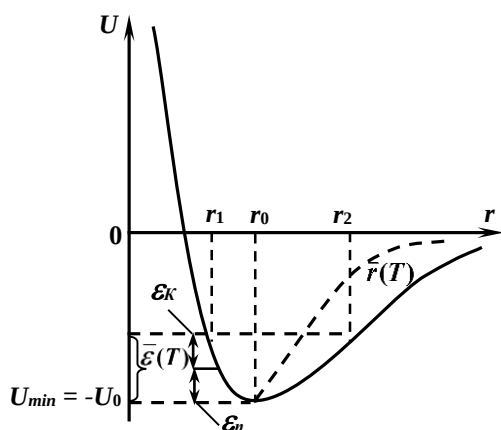
7.3. Теплові властивості твердих тіл

7.3.1. Тепловий рух у кристалах

Вузли кристалічної ґратки визначають середні положення частинок. Самі ж частинки (іони, атоми, молекули) неперервно коливаються біля цих середніх положень. Інтенсивність коливань залежить від температури: із збільшенням температури вона зростає.



мал. 7.19



мал. 7.20

Характер сил взаємодії між частинками дуже залежить від відстані між ними. Сили притягання, які переважають на великих відстанях, переходять у сили відштовхування, що швидко зростають із зменшенням відстані між частинками (при $r < r_0$). Отже, взаємодія між частинками будь-якого виду у кристалі може бути представлена потенціальною кривою, яка зображена на мал. 7.19. Крива несиметрична відносно мінімуму. З цієї причини тільки дуже малі коливання біля положення рівноваги будуть мати гармонічний характер. Із збільшенням амплітуди коливань (із збільшенням температури) все сильніше буде проявлятися

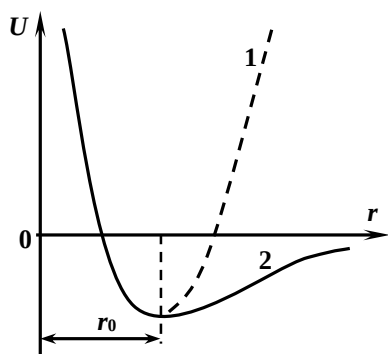
ангармонічність.

При деякому значенні $r = r_0$ сили притягання і відштовхування зрівноважують одна одну, а потенціальна енергія взаємодії у цьому положенні рівноваги має мінімум $U_{min} = -U_0$ (мал. 7.20). При абсолютному нулі температури атоми твердого тіла повинні перебувати у цих певних положеннях рівноваги при $r = r_0$, а з підвищенням температури починати здійснювати коливання біля цих положень рівноваги.

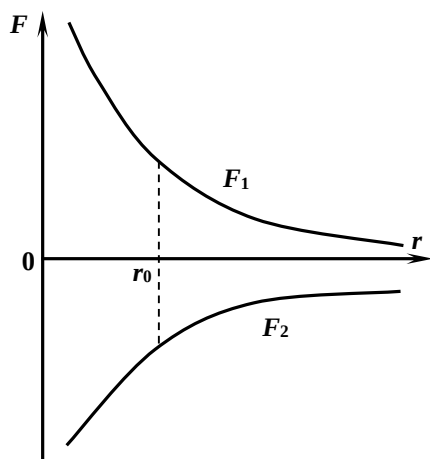
Якщо позначити середню енергію цього коливального руху вздовж r через $\bar{\varepsilon}(T)$ і відкласти її на графіку вгору від значення U_{min} , то рівень повної енергії $U_{min} + \bar{\varepsilon}(T)$ перетне криву потенціальної енергії $U(r)$ у двох крайніх точках r_1 і r_2 , між якими коливається взаємна відстань між атомами. На графіку показано, як при проміжних положеннях $r_1 < r < r_2$, відбувається неперервний перехід кінетичної енергії коливального руху ε_k у потенціальну ε_n і навпаки.

7.3.2. Теплове розширення твердих тіл

Відомо, що тверде тіло при нагріванні збільшує свій об'єм. Це – теплове розширення.



мал. 7.21



мал. 7.22

Зрозуміло, що збільшення об'єму кристалу зумовлене збільшенням середньої відстані між атомами. Отже, підвищення температури збільшує середню відстань між атомами кристалу $\bar{r}(T)$ (мал. 7.20).

Підвищення температури кристалу означає збільшення енергії теплового руху, тобто теплових

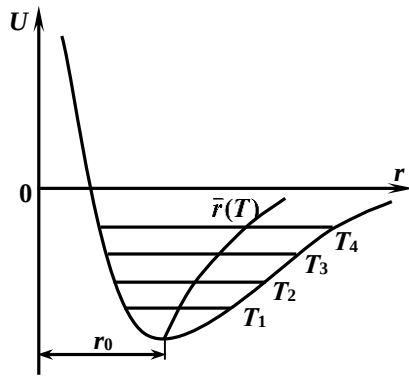
коливаний атомів у ґратці, а отже, і зростання амплітуди цих коливаний. Але збільшення амплітуди коливаний атомів не завжди призводить до збільшення середньої відстані між ними. Якщо б коливання атомів були строго гармонічними,

то через те, що при цьому кожен атом, коливаючись, настільки наближається до одного зі своїх сусідів, наскільки віддаляється

від іншого, збільшення амплітуди їх коливаний не призводило б до зміни середньої міжатомної відстані (мал. 7.21, крива 1).

Але у кристалічній ґратці відбуваються ангармонічні коливання атомів. Це зумовлено характером залежності сил взаємодії між атомами від відстані між ними ($F \neq kx$, а $F = kx + b$). Як уже було сказано, при великих відстанях між атомами

сили їх взаємодії проявляються як сили притягання, а при зменшенні відстані стають силами відштовхування, які швидко збільшуються із зменшенням відстані. Це призводить до того, що при збільшенні амплітуди коливань (при збільшенні температури кристалу) збільшення сил відштовхування F_1 між атомами переважає над збільшенням сил притягання F_2 (мал. 7.22).



мал. 7.23

Інакше кажучи, атому легше віддалитися від сусіда, ніж наблизитися до іншого. Це спричиняє збільшення середньої відстані між атомами, тобто об'єму тіла (мал. 7.23). Отже, причиною теплового розширення твердих тіл є ангармонічність коливань атомів у кристалічній ґратці.

Кількісно теплове розширення характеризується коефіцієнтом лінійного й об'ємного розширення. Коефіцієнт лінійного розширення визначають зі співвідношення:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}. \quad (7.1)$$

Він дорівнює відносній зміні довжини при зміні температури на один градус.

Аналогічно визначається коефіцієнт об'ємного розширення:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (7.2)$$

тобто коефіцієнт β дорівнює відносній зміні об'єму при зміні температури на один градус.

З формул (7.1) та (7.2) випливає, що довжина l_T і об'єм V_T при деякій температурі T , яка відрізняється від початкової на ΔT градусів, виражаються формулами:

$$l_T = l_0(1 + \alpha \Delta T), \quad (7.3)$$

$$V_T = V_0(1 + \beta \Delta T), \quad (7.4)$$

де l_0 і V_0 – початкові довжина і об'єм тіла.

Унаслідок анізотропії кристалів коефіцієнт лінійного розширення α має різні значення у різних напрямках. Це означає, що коли з даного кристалу виготовити кулю, то після її нагрівання вона втратить свою сферичну форму.

Коефіцієнти теплового розширення по трьох осях, які пов'язані з кристалографічними осями кристалу, називають головними коефіцієнтами розширення кристалу. Якщо їх позначити відповідно через α_1 , α_2 та α_3 , то коефіцієнт об'ємного розширення кристалу:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (7.5)$$

Для кристалів з кубічною симетрією, як і для ізотропних тіл,

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha, \quad (7.6)$$

$$\beta = 3\alpha. \quad (7.7)$$

Коефіцієнти лінійного й об'ємного розширення практично залишаються сталими, якщо інтервали температур малі, а самі температури високі.

А взагалі коефіцієнти теплового розширення залежать від температури і при цьому, як і теплоємність, тобто при низьких температурах коефіцієнти α та β зменшуються з пониженням температури пропорційно до куба температури, прямуючи до нуля при абсолютному нулі.

Теплоємність і теплове розширення пов'язані з коливаннями ґратки. Теплоємність визначає кількість теплоти, необхідної для збільшення середньої енергії теплових коливань атомів, яка залежить від амплітуди коливань, а коефіцієнт теплового розширення безпосередньо пов'язаний із середніми відстанями між атомами.

Звідси випливає важливий закон, відкритий Грюнайzenом: відношення коефіцієнта теплового розширення до атомної теплоємності твердого тіла для даної речовини є величина стала, тобто не залежить від температури ($\alpha / C = \text{const}$).

Коефіцієнти теплового розширення твердих тіл дуже малі (інтервал температур $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$), $(1/K)$:

Алюміній	$26 \cdot 10^{-6}$	Дюралюміній	$22,6 \cdot 10^{-6}$
Срібло	$19 \cdot 10^{-6}$	Молібден	$5 \cdot 10^{-6}$
Кремній	$7 \cdot 10^{-6}$	Фосфор	$124 \cdot 10^{-6}$
Залізо	$12 \cdot 10^{-6}$	Мідь	$17 \cdot 10^{-6}$

Вольфрам	$4 \cdot 10^{-6}$	Цинк	$28 \cdot 10^{-6}$
Натрій	$80 \cdot 10^{-6}$	Кварц	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Латунь—	$19 \cdot 10^{-6}$	Інвар (сплав нікелю і заліза)	$1,0 \cdot 10^{-6}$

7.3.3. Теплопровідність

Якщо у твердому тілі є різниця температур між різними його частинами, то подібно до того, як це відбувається у газах і рідинах, тепло переноситься від більш нагрітої до менш нагрітої частини.

На відміну від рідин і газів, у твердому тілі не може виникнути конвекція, тобто переміщення маси речовини разом з теплом. Тому тепло у твердому тілі переноситься лише теплопровідністю.

Механізм перенесення тепла у твердому тілі впливає з характеру теплових рухів у ньому. Тверде тіло є сукупністю атомів, що здійснюють коливання. Але ці коливання залежать одне від одного. Коливання можуть передаватися (зі швидкістю звуку) від одних атомів до інших. При цьому утворюється хвиля, яка і переносить енергію цих коливань.

Кількість перенесення тепла у твердому тілі описується так само, як і в газі. Якщо через одиницю площі за одиницю часу вздовж певного напрямку (перпендикулярно до площини) переноситься кількість теплоти q , то вона пов'язана з різницею температур співвідношенням:

$$q = -k \frac{dT}{dx}, \quad (7.8)$$

де k – коефіцієнт теплопровідності, $\frac{dT}{dx}$ – градієнт температури у напрямку x .

А кількість теплоти, яка переноситься через площадку ΔS за час Δt у напрямку x , перпендикулярному до площадки ΔS , обчислюється за формулою:

$$Q = -k \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (7.9)$$

Величину коефіцієнта теплопровідності k твердого тіла не можна обчислити так, як це роблять для газу – системи простішої, яка складається з частинок, що не взаємодіють між собою.

Наближено коефіцієнт теплопровідності твердого тіла можна обчислити за допомогою квантових уявлень.

Квантова теорія дає змогу порівняти коливання, які поширюються у твердому тілі з швидкістю звуку, з деякими фіктивними частинками – фононами. Енергія одного фонона $E = h\nu$, де ν – частота коливань, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка.

Якщо використовувати уявлення про фонони, то можна вважати, що теплові рухи у твердому тілі зумовлені саме ними. Вважається, що при абсолютному нулі температури фононів немає, а при підвищенні температури їх кількість зростає, але не лінійно, а за складнішим законом (при низьких температурах пропорційно до T^3).

Тверде тіло можна тепер розглядати як посудину, що заповнена газом з фононів – газом, який при не дуже високих температурах можна вважати ідеальним.

Як і у випадку звичайного газу, тепло у фононному газі переноситься за рахунок зіткнення фононів з атомами ґратки. Тоді всі міркування, які були використані при обчисленні коефіцієнта теплопровідності ідеальних газів, справедливі й тут:

$$k = \frac{1}{3} \rho C_V \bar{\lambda} \bar{v}, \quad (7.10)$$

де ρ – густина тіла, C_V – його питома теплоємність, $\bar{v}$ – швидкість звуку у ньому.

Трохи складніше обчислити довжину вільного пробігу фононів $\bar{\lambda}$. Оцінка показує, що ця величина обернено пропорційна до абсолютної температури. Тому і коефіцієнт теплопровідності обернено пропорційний до температури:

$$k = \frac{a}{T}, \quad (7.11)$$

де a – деяка константа, різна для різних речовин.

У металах у перенесенні тепла беруть участь не тільки фонони, але й заряджені частинки – електрони. При високих температурах електронна складова теплопровідності набагато більша за ґраткову. Цим пояснюється висока теплопровідність металів порівняно з неметалами, де фонони – єдині носії тепла.

7.3.4. Теплоємність. Емпіричний закон Дюлонга і Пті

7.3.4.1. Закон Дюлонга і Пті

Тверде тіло є сукупністю частинок, що коливаються. Їх називають осциляторами (гармонічними осциляторами). Тепло, що підводиться до тіла, витрачається на збільшення енергії коливань осциляторів, що складається з кінетичної та потенціальної енергій.

Кожне коливання можна розкласти на три складові по осях координат і енергія кожної складової також виражається через суму однакових потенціальної та кінетичної енергій.

З кінетичної теорії газів знаємо, що середня кінетична енергія атома вздовж однієї з осей дорівнює $\frac{1}{2}kT$. Це кінетична енергія, яка припадає на одну ступінь вільності. Але оскільки потенціальна енергія осцилятора дорівнює кінетичній, то повна енергія, що припадає на одну ступінь вільності, дорівнює $2 \times \frac{1}{2}kT = kT$.

Але кожен атом має три ступені вільності, і коли прийняти, що на нього припадає однакова енергія, то повна енергія одного атома твердого тіла дорівнює $3kT$.

Якщо ж тіло має N атомів, то внутрішня енергія тіла дорівнює $3NkT$. Отже, внутрішня енергія одного моля дорівнює

$$U = 3N_A kT = 3RT, \quad (7.12)$$

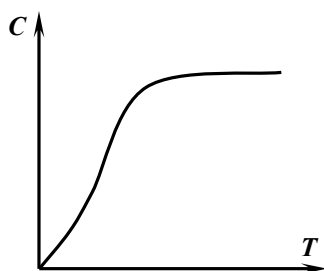
де N_A – число Авогадро, R – універсальна газова стала.

При підведенні тепла в умовах сталого об'єму все тепло витрачається на збільшення внутрішньої енергії. Тому атомна теплоємність при сталому об'ємі визначається з рівняння:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3R. \quad (7.13)$$

Отже, атомна теплоємність (грам-атома) твердих тіл є величиною сталою, однаковою для всіх речовин, і не залежить від температури. Це твердження називається законом Дюлонга і Пті.

Достатньо перевести речовину з газоподібного стану у твердий, щоб її молярна теплоємність подвоїлась. Теплоємність подвоюється тому, що при нагріванні твердого тіла теплота, яка підводиться, витрачається на збільшення не



мал. 7.24

тільки кінетичної, а й потенціальної енергії частинок.

Дослід показує, що при звичайних температурах молярна теплоємність більшості твердих тіл справді близька до значення $3R$ і майже не залежить від температури (мал. 7.24). Але є винятки. У чотирьох речовин – хімічних елементів: берилію, бору, кремнію і алмазу теплоємність при звичайних температурах значно менша від $3R$ і помітно залежить від температури. З підвищенням температури теплоємність цих речовин зростає, прямуючи до $3R$.

Це не єдине відхилення від закону Дюлонга і Пті. При низьких температурах теплоємність усіх речовин, у тому числі й тих, які при звичайних температурах відповідали закону Дюлонга і Пті, швидко спадає, прямуючи до нуля при абсолютному нулі температури.

Численні досліди показали, що спільною для всіх твердих тіл закономірністю є не закон Дюлонга і Пті, а відхилення від нього.

Справді, теплоємність твердих тіл залежить від температури: з пониженням температури вона зменшується пропорційно до куба температури і прямує до нуля при абсолютному нулі. Для берилію, бору, кремнію і алмазу кімнатна температура є вже низькою температурою.

7.3.4.2. Залежність теплоємності від температури

Закон Дюлонга і Пті, як ми бачили, є наслідком закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності. Тому той факт, що тверді тіла насправді не відповідають цьому закону при низьких температурах показує, що гіпотеза про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності є наближенням.

Експериментально одержану залежність теплоємності від температури можна пояснити, виходячи з квантових уявлень.

Відомо, що молекули твердого тіла – осцилятори. Згідно з квантовою теорією, енергія осцилятора є кратною величині $h\nu$ (ν – частота коливань осцилятора, h – стала Планка). Отже, енергія молекули, що коливається:

$$W = nh\nu, \quad (7.14)$$

де n – будь-яке ціле число.

У різних молекул твердого тіла ν може бути різним, і відповідно до цього, й енергія їх різна.

Припустимо, як це зробив Ейнштейн, що всі молекули коливаються з однаковою частотою. Щоб знайти середню енергію $\bar{W}$ однієї молекули, використаємо формулу Больцмана для визначення частки молекул, які мають енергію $W = nh\nu$:

$$N = N_0 e^{-\frac{nh\nu}{kT}}. \quad (7.15)$$

Тоді середня енергія молекули $\bar{W}$, що дорівнює відношенню суми енергій до суми числа молекул, визначається виразом:

$$\bar{W} = \frac{n \sum_n nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{n \sum_n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu \sum_n n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}, \quad (7.16)$$

або позначивши:

$$\frac{h\nu}{kT} = x, \quad (7.17)$$

рівняння (7.16) перепишемо так:

$$\bar{W} = \frac{h\nu \sum_n n e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}}. \quad (7.18)$$

При великому значенні n матимемо:

$$\frac{\sum_n n e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}} = -\frac{d}{dx} \ln \sum e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}. \quad (7.19)$$

Врахувавши (7.19), рівняння (7.18) запишемо так:

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{e^x - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (7.20)$$

Отже, на відміну від класичної теорії, за якою середня енергія однієї молекули $W = kT$, згідно з квантовою теорією вона визначається (7.20).

При високих температурах, коли $kT \gg h\nu$, обидва вирази співпадають.

Якщо обмежитись двома першими членами розкладу у ряд функції $e^{\frac{h\nu}{kT}}$, одержимо:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}. \quad (7.21)$$

Тоді

$$\bar{W} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT. \quad (7.22)$$

У результаті енергія одного моля замість значення $3N_A kT$ приймає значення:

$$U = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (7.23)$$

Тоді теплоємність C_V :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3N_A k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \quad (7.24)$$

При великих значеннях T цей вираз дає для теплоємності C_V значення, яке дорівнює $3R$, тобто закон Дюлонга і Пті, а при $T = 0$ теплоємність C_V дорівнює нулю, що відповідає експериментальним результатам.

Температурна залежність теплоємності, обчислена за теорією Ейнштейна (7.24), загалом близька до тієї, яка спостерігається при експериментальних дослідженнях, але при низьких температурах розбіжності між теорією і дослідом дуже значні.

Звичайно, ці розбіжності пояснюють припущенням, що всі молекули твердого тіла коливаються з однаковою частотою ν .

Дебай, зберігши основну ідею Ейнштейна, істотно вдосконалив теорію, припустивши, що у твердому тілі існує цілий набір частот коливань – їх називають спектром. Коливання, які тут розглядаються, це ті пружні коливання, які відповідають за поширення звуку у твердому тілі, швидкість якого дорівнює $\frac{E}{\rho}$ (де E – модуль Юнга, ρ – густина тіла).

Зі спектром частот ми маємо справу, наприклад, коли розглядаємо коливання струни, які є результатом накладання коливань нескінченного числа обертонів на основний тон струни.

Як було уже показано вище, у квантовій теорії енергію звукових коливань $h\nu$ розглядають як енергію особливих частинок – фононів. Кількість можливих частот

коливань нескінченно велике. Число ж атомів у твердому тілі хоча й дуже велике (порядку 10^{22} в 1 см^3), але скінченне; тому Дебай зробив припущення, що у твердому тілі спектр коливань обмежений деякою максимальною частотою $\nu_{\max}$.

За теорією Дебая, починаючи з деякої температури θ (характеристична температура Дебая), теплоємність швидко зменшується із зменшенням температури. Це та температура, при якій енергія теплових рухів $k\theta$ починає дорівнювати максимальній енергії осциляторів:

$$k\theta = h\nu_{\max}, \quad (7.25)$$

звідки

$$\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}. \quad (7.26)$$

При $T > \theta$ уже всі фонони збуджені, тому C_V не змінюється. А при температурах значно менших від θ , теплоємність зменшується пропорційно до третього степеня температури ("закон T^3 "), що відповідає дослідним даним.

З погляду квантової теорії теплоємності факт, що деякі речовини (алмаз, бор і інші) не підлягають закону Дюлонга і Пті навіть при кімнатних температурах, пояснюється саме тим, що в них характеристична температура Дебая настільки, що кімнатну треба вважати низькою. Так, для срібла $\theta = 210^\circ\text{C}$, для алюмінію $\theta = 400^\circ\text{C}$, для свинцю $\theta = 90^\circ\text{C}$, а для алмазу $\theta = 2000^\circ\text{C}$.

Зазначимо, що безпосередньому вимірюванню доступна лише теплоємність при сталому тиску, а не при сталому об'ємі, оскільки через теплове розширення не можна забезпечити сталість об'єму тіла. Однак внаслідок дуже малої зміни об'єму при нагріванні різниця між C_V та C_p мала.

Дебай отримав таку формулу для теплоємності твердого тіла (закон кубів Дебая):

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{12N_A k \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \quad (7.27)$$

Питання для самоконтролю

1. Які характерні властивості має кристалічний стан речовини?
2. Яка будова кристалічних тіл?
3. Які сили діють між частинками, з яких складаються кристалічні тіла? Як ці сили залежать від відстані між частинками?
4. Яка причина анізотропії властивостей кристалічних тіл?
5. Які є елементи симетрії кристалів? Поясніть їх.
6. Що називають віссю симетрії, площиною симетрії, центром симетрії?
7. Чим відрізняється вісь симетрії від поворотно-дзеркальної осі симетрії?
8. Скільки існує класів симетрії та систем симетрії?
9. Що розуміють під ґраткою Браве? Скільки існує типів ґраток Браве? Які вони мають назви?
10. Як позначають площини та напрямки у кристалі?
11. Які існують типи кристалічних структур?
12. Який зв'язок називається гетерополярним?
13. Який зв'язок називається ковалентним?
14. Яка природа металічних кристалів?
15. Як утворюються молекулярні кристали?
16. Чим відрізняються полікристали від монокристалів?
17. Які дефекти існують в реальних кристалах? Поясніть їх.
18. Як впливають дислокації на властивості кристалів? Чому?
19. Поясніть фізичну суть ефекту Ребіндера.
20. Які коливання називаються гармонічними? Чому для пояснення теплового розширення тіл використовують ангармонічність коливань атомів? За рахунок чого такі коливання реалізуються у кристалічних тілах?
21. Чому середня відстань між частинками кристалу залежить від температури?
22. Який фізичний зміст мають коефіцієнти лінійного й об'ємного розширення? Запишіть їх формули.
23. Який механізм теплопровідності твердих тіл?

24. Поясніть закон Дюлонга і Пті. Запишіть його. Які він має обмеження?
25. Як пояснити температурну залежність теплоємності Ейнштейн і Дебай?

Задачі для самостійного розв'язування

1. Який вантаж потрібно підвісити до сталеві дротини діаметром 2 мм, щоб одержати таке ж видовження, як і при нагріванні її на 100 градусів? Коефіцієнт лінійного розширення сталі $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$, модуль пружності $21,6 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$.

Відповідь: 676 Н.

2. Обчисліть питому потенціальну енергію, нагромаджену у кожному кубічному сантиметрі розтягнутого стержня зі сталі, якщо його відносне видовження дорівнює 0,002.

Відповідь: 0,43 Дж/см³.

3. З якою найменшою швидкістю повинна летіти свинцева куля, щоб при ударі об нерухому перешкоду розплавитися? Вважати, що вся кінетична енергія кулі перетворилась на внутрішню. Температура кулі була 127°C, температура плавлення свинцю 327°C, його питома теплоємність 126 Дж/кг·K, питома теплота плавлення $26,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$.

Відповідь: 326 м/с.

4. Обчисліть на основі закону Дюлонга і Пті питомі теплоємності міді та заліза.

Відповідь: 390 Дж/кг·K, 446 Дж/кг·K.

5. Густиною тіла ρ є його маса, віднесена до одиниці об'єму, і якщо об'єм тіла залежить від температури, то залежить від неї і густина. Покажіть, що зміна густини тіла з температурою може мати залежність у вигляді $\Delta\rho = -\beta\rho\Delta T$, де β – об'ємний коефіцієнт розширення.

ЛЕКЦІЯ № 8.

АМОРФНІ ТІЛА

План

- 8.1.Аморфні речовини.
- 8.2.Три стани аморфних полімерів.
- 8.3.Застосування полімерних матеріалів.

8.1. Аморфні речовини

У природі трапляються тіла, які за своїми механічними властивостями близькі до твердих, але у яких за даними рентгеноструктурного аналізу молекули мають “рідинну” упаковку, тобто ближній порядок. До них належать, наприклад, скло, а також різні смоли, вар, застиглий розплав цукру (льодяник) і ряд інших речовин.

Особливістю цих речовин є відсутність у них певної точки плавлення. При підвищенні температури ці тіла поступово розм'якшуються, їх в'язкість зменшується і вони починають поводитись як звичайні в'язкі рідини.

Відсутність у цих речовин певної точки плавлення і дальнього порядку в упаковці молекул дають змогу зробити висновок, що аморфні тіла – це не тверді тіла, а переохолоджені, і внаслідок цього дуже в'язкі, рідини.

Зауважимо, що в аморфному стані тіло має деякий надлишок енергії порівняно зі стійким кристалічним станом. Тому аморфний стан – це, так званий, метастабільний (тобто не цілком стійкий) стан.

З часом аморфні тіла кристалізуються. Так, у льодянику через деякий час утворюються кристалики цукру (варення може зацукруватися). Аналогічно скло “старіє” – у ньому утворюються полікристалічні зерна. При цьому воно втрачає прозорість та стає крихким.

8.1.1. Полімери. Загальне уявлення

До полімерів або високомолекулярних сполук належать речовини з великими молекулами, які складаються з повторюваних малих елементів (ланок молекул). Молекули таких речовин характеризуються великою молекулярною масою, ланцюговою будовою і гнучкістю.

Ланка молекули полімеру часто відповідає хімічному складу вихідних низькомолекулярних сполук, з яких утворюється полімер. Ці вихідні сполуки називають мономерами (етилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, пропілен $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$).

Полімери утворюються у результаті реакцій полімеризації, тобто з'єднання мономерів за рахунок розриву подвійних або потрійних зв'язків.

Виникнення характерних властивостей полімеру, яких немає у низькомолекулярних з'єднаннях, має місце тільки у тому випадку, якщо кількість ланок у ланцюжку молекули досить велика. При малій кількості ланок у молекулах, порядку 10 – 20, полімеризація часто призводить до утворення в'язких рідин.

Коли ступінь полімеризації досягає кількох сотень і більше, полімери перетворюються у тверді тіла або пластичні маси (органічне скло, каучук).

Подальше збільшення числа ланок змінює лише кількісну характеристику специфічних властивостей полімеру.

Якщо у полімерах подвійні зв'язки відсутні, то вони надзвичайно стійкі до хімічних дій інших речовин. Зокрема, такі властивості має поліетилен ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$), поліпропілен ($\begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) і особливо політетрафторетилен, на який діють тільки розплавлені лужні метали.

Велика частина полімерів має хороші діелектричні властивості: високий питомий опір і малі діелектричні втрати на високих частотах, завдяки чому багато з них одержали широке застосування в електронній техніці як ізоляційні матеріали (полістирол, полівінілхлорид).

Полімери значно відрізняються за своїми механічними властивостями, при цьому властивості одного й того ж полімеру часто залежать від технології його отримання. При звичайних температурах полімери можуть бути твердими кристалічними, аморфними склоподібними або гумоподібними (еластичними).

При температурах вище 100°C механічні властивості полімерів помітно погіршуються, хоча чимало з них мають достатньо високі експлуатаційні властивості при температурах 200°C і вищих.

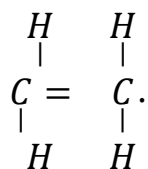
Можливість підбору полімерів з потрібними хімічними, електричними, механічними і рядом інших властивостей зумовлює їх широке використання у різноманітних областях лабораторного експерименту, в електронній промисловості, машинобудуванні, текстильній промисловості, промисловості будівельних матеріалів і т.д.

8.1.2. Одержання полімерів

Деякі з матеріалів, які сьогодні називають полімерами, відомі давно. Біля ста років тому були вивчені характерні властивості натуральних полімерних матеріалів: паперу, шовку, смоли та ін.

Основними методами одержання синтетичних полімерів є полімеризація і поліконденсація.

Розглянемо, наприклад, етилен. Його структурна формула має вигляд:



При певних умовах, наприклад, під дією тепла, світла, радіоактивного випромінювання або хімічним шляхом, подвійний зв'язок між атомами вуглецю вдається розірвати. Тоді дві близько розміщені молекули, які мають вільні

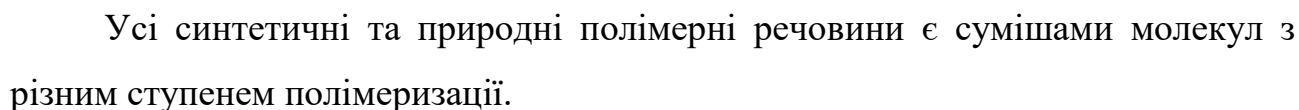
зв'язки, можуть утворити складнішу сполуку:

$$\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & & | & | & | \\ -\text{C}- & & \text{C}-\text{C}- & & \text{C}- \\ | & & | & | & | \\ \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$$

До одержаної сполуки може приєднатися ще одна молекула, молекулярний ланцюг при цьому видовжиться. Подальше приєднання молекул з вільними зв'язками призводить до утворення сполуки з довгими ланцюговими молекулами.

Полімери можна одержати з мономерів, які не містять подвійних зв'язків. При цьому використовується реакція поліконденсації.

Як приклад розглянемо реакцію поліконденсації, яка використовується для одержання капрону. Вихідним продуктом тут є ϵ -капролактан, який піддається термічній обробці у присутності води:



8.1.3. Деякі типи полімерів

Лінійні полімери мають форму:


$$\begin{array}{c} -A-A-A-A-A- \\ | \\ A \\ | \\ A \end{array}$$

211

Полімери, головні ланцюги яких складаються з атомів вуглецю, називають карболанцюговими; якщо у головних ланцюгах присутні, крім атомів вуглецю, ще й інші атоми, тоді полімер називають гетероланцюговим (наприклад, капрон).

Трапляються полімери, які взагалі не містять у головному ланцюгу атомів вуглецю (полісилани – головний ланцюг складається тільки з атомів кремнію).

Полімери класифікують за їх фізичними властивостями, які проявляються в експлуатаційних умовах (в інтервалі робочих температур).

Так, якщо полімери у потрібному інтервалі температур виявляють властивості еластичного каучукоподібного тіла, то їх називають каучуками (або еластомерами).

Якщо у вказаних умовах полімер аморфний і твердий, то його називають полімерним склом (або пластиком). При підвищених температурах, як правило, полімерні скла розм'якшуються і переходять у каучукоподібний стан. Каучуки, своєю чергою, при дуже низьких температурах переходять у склоподібний стан.

Деякі полімери можуть бути у кристалічному стані, при якому молекулярні ланцюги або їх частини розміщуються у правильному тривимірному порядку.

Здатність того чи іншого полімеру бути пластиком або еластомером визначається структурою молекулярних ланцюгів і міжмолекулярних взаємодій. Що сильніша взаємодія між ланцюгами, то більш ймовірно, що при кімнатних температурах полімер буде склоподібним. Як правило, всі склоподібні полімери одержують з полярних мономерів із значною взаємодією ланцюгів.

Повну енергію, необхідну для видалення молекули з агрегату, називають енергією когезії. Очевидно, енергія когезії достатньо точно визначає теплоту пароутворення, яка припадає на одну частинку, і є мірою взаємодії однієї молекули системи з усіма іншими.

У низькомолекулярних сполуках енергія когезії завжди менша від енергії хімічних внутрішньо молекулярних зв'язків. Саме тому низькомолекулярні рідини легко перетворюються на пару.

У типових полімерах молекули взаємодіють багатьма своїми ланками, у результаті чого їх енергія когезії значно перевищує енергію хімічного зв'язку між ланками молекулярного ланцюга. Це пояснює той факт, що полімер може

перебувати тільки у твердому і рідкому станах. Твердий полімер нагріванням можна перевести у рідкий, так званий в'язкотекучий стан, але нагріти його до кипіння не можна – раніше відбувається термічна деструкція (руйнування) полімерних ланцюгів.

8.2. Три стани аморфних полімерів

8.2.1. Аморфні полімери

У загальному випадку твердим полімерам більш властива аморфна будова (з безладно вигнутими молекулами), ніж кристалічна (з упорядкованим розміщенням ланцюгів молекул і їх відгалужень). Деякі полімери можуть бути одержані аморфними, якщо вони навіть здатні кристалізуватися (при швидкому охолодженні з розплавленого стану); до них належать каучук, полівінілхлорид та ін. Інші ж, подібні до поліетилену, ніколи не вдавалось виділити у переохолодженому аморфному стані.

Аморфні полімери залежно від температури можуть бути в склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому (рідкому) станах; при цьому збільшення температури викликає їх зміну у вказаній послідовності.

Як правило, модуль Юнга полімерів у склоподібному стані складає приблизно 10^9 Па при відносному видовженні не більше 25 %. Пригадаємо, що у заліза і сталі пружні деформації складають лише долі відсотка, а модуль Юнга порядку $10^{10} - 10^{11}$ Па.

Еластичність полімерів проявляється у великих пружних деформаціях при порівняно малих напругах. Так, у канчуків відносні деформації досягають 100% при модулях пружності порядку 10^6 Па.

У зв'язку з цим розрізняють два модулі пружності – звичайний і високоеластичний (на декілька порядків менший).

Особливості механічних властивостей полімерів є у тісному зв'язку з тепловим рухом у них та з гнучкістю їх ланцюгових молекул (останні відсутні в будь-яких низькотемпературних сполуках).

Гнучкість ланцюга полімеру зумовлена внутрішнім обертанням окремих частин макромолекули полімеру одна відносно одної.

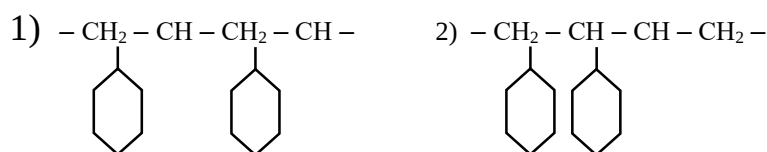
8.2.2. Кристалічні полімери

Кристалічні полімери є вищою формою впорядкованого розміщення молекул. Деякі впорядковані структури можна спостерігати і в аморфному зразку, наприклад, пачки молекул, але утворення останніх не завжди є кристалізацією, оскільки при цьому розміщення бічних груп ланцюгів може залишитися невпорядкованим.

Максимальна щільність упаковки, характерна для кристалічної структури, досягається певною орієнтацією не тільки молекулярних ланцюгів, але й їх відгалужень. У цьому полягає особливість кристалізації полімерів.

Кристалічні полімери, подібно до будь-яких інших кристалів, характеризуються тривимірною впорядкованістю – періодичною повторюваністю розміщення атомів і їх груп у трьох вимірах. Однак не всі високомолекулярні речовини здатні кристалізуватися; необхідною умовою їх кристалізації є регулярність будови молекул.

Пояснимо це на прикладі молекул полістиролу. При одержанні полістиролу полімеризацією можливе двояке приєднання мономерів стирола один до одного:



Якщо весь ланцюг макромолекули побудований за однією схемою, то полімер є регулярним. При реакції полімеризації можливе утворення молекул з поєднанням різних схем приєднання мономера. Полімери з такими молекулами називаються нерегулярними.

Для кристалізації полімерів, очевидно, необхідна певна свобода теплового руху молекул і їх частин (сегментів), яка дала змогу їм здійснювати зміщення і повороти для побудови кристалічних структур. Така свобода теплового руху можлива тільки у вискоеластичному стані і тільки через це кристалізація

полімеру відбувається при температурах, вищих від температур їх склоутворення.

Поява у полімеру кристалічної структури супроводжується помітною зміною механічних властивостей, зокрема, у полімеру зникає високоеластичність.

Кристалічні полімери характеризуються частками закристалізованого матеріалу, розмірами, формою і орієнтацією кристалів, а також температурою плавлення $T_{пл}$, вище якої зникають всі кристалічні області.

Низькомолекулярним кристалам властива певна температура плавлення. Плавлення ж полімерних кристалів зазвичай відбувається в інтервалі температур, що складає 3 – 4°С. Це пояснюється тим, що у полімерних кристалах є досить помітне відхилення від строго просторового розміщення ланок молекул як на границі кристалів, так і всередині них.

8.3. Застосування полімерних матеріалів

Найбільш бурхливий стрибок у розвитку промисловості синтетичних матеріалів відбувся у 50-х роках минулого століття. Цей період характеризувався впровадженням полімерів в усі галузі науки, техніки та в сферу обслуговування.

У початковий період розвитку промисловості синтетичних матеріалів підкреслювалась роль полімерів як заміників традиційних матеріалів: металів, дерева, природного каучуку, шкіри і т.д. (наприклад, зроблені з поліаміду гребні гвинти, вали, великі шестерні та інші вироби виявились кращими від аналогічних виробів з металу: поліамід, виготовлений за спеціальною технологією, практично не зношувався, добре переносив теплові навантаження).

Практика останніх років показала, що синтетичні матеріали слід розглядати передовсім не як заміники природної сировини, а як продукти, які повинні використовуватись у гармонічній єдності з усіма іншими сировинними ресурсами, що підвищує ефективність застосування традиційних матеріалів і зберігає їх запаси від надмірного збіднення.

Дійсно, якщо використання полімерів скоротить використання деревини та шкіри, то це допоможе зберегти флору і фауну Землі на благо людства.

Синтетичні матеріали сприяють розвитку паперової промисловості. До паперової маси додають полімери, які покращують якість паперу (передовсім, його вологостійкість). Активно розвивається технологія одержання паперу з високомолекулярних продуктів нафти.

Відомо, що корозія металів наносить великі втрати народному господарству. У зв'язку з цим багато виробів покривають тонкими синтетичними плівками різних відтінків, які захищають метал від корозії. Ба більше, шляхом спеціальної обробки сталі з синтетичним покриттям вдається підвищити її міцність у декілька разів. Особливо міцними є так звані комбінаційні матеріали, наприклад, метали, армовані тонкими нитками полімерів.

У будівельній техніці застосовують дуже багато полімерних матеріалів. Останнім часом виготовляють будівельні плити на основі використання металу і пінопласту. Такі плити складаються з пінопласту, покритого з обох сторін стальними листами товщиною не більшою 1 мм; вони легкі, міцні і мають високі звуко- і термоізоляційні властивості (сьогодні виготовляють вже цілі будинки з різного роду пластиків).

Тканини, трикотаж та інші вироби текстильної промисловості також комбінують із синтетикою. Тканина або трикотаж на бавовняно-паперовій основі “дублюється” пінистим поліхлорвінілом, у результаті чого утворюється матеріал, подібний на шкіру. Такий матеріал широко використовується при пошитті одягу, в шкіргалантереї.

Зупинимось на одному надзвичайно важливому використанні пластиків у конструкціях ракет. При русі в атмосфері ракет з надзвуковими швидкостями відбувається їх інтенсивний аеродинамічний нагрів, який може викликати плавлення будь-якої частини ракети. Для теплового захисту ракети її носову частину покривають шаром спеціально підібраного пластика, який має малу теплопровідність і низку інших необхідних фізико-хімічних властивостей. При взаємодії з високотемпературним газовим потоком захисне покриття частково плавиться, руйнується і випаровується, на що витрачається значна частина теплової енергії, у результаті тепловий вплив на металевий корпус значно послаблюється.

Широкого використання набули полімери і в медицині.

Сьогодні значимість полімерних матеріалів стала настільки великою, що рівень технічного прогресу держави визначається не тільки об'ємом виробництва і споживання металів, але й об'ємом одержання полімерних матеріалів, їх асортиментом і напрямками використання.

Питання для самоконтролю

1. Які речовини називаються аморфними?
2. Які речовини називають полімерами? Які вони мають властивості?
3. Які є методи одержання полімерів?
4. Які є типи полімерів? Намалюйте їх форми.
5. Що називають енергією когезії?
6. У яких станах можуть перебувати аморфні полімери?
7. Чим відрізняються кристалічні полімери від аморфних?
8. Наведіть приклади застосування полімерних матеріалів.

ЛЕКЦІЯ № 9.

РІВНОВАГА ФАЗ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

План

9.1. Фазові переходи.

9.2. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Залежність температури фазового переходу від тиску.

9.3. Поліморфізм.

9.4. Рівновага фаз.

9.1. Фазові переходи

9.1.1. Гомогенні та гетерогенні термодинамічні системи. Правило фаз Гіббса. Рівновага фаз

Термодинамічними системами або просто системами називають сукупність макроскопічних тіл, які можуть взаємодіяти як між собою, так і з зовнішнім середовищем. Усі системи поділяються на два види: гомогенні та гетерогенні.

Гомогенними (фізично однорідними) називають системи, всередині яких немає поверхонь розділення, які б розмежовували їх на окремі частини за структурою та фізичними параметрами (густиною, твердістю, коефіцієнтом розширення, теплопровідністю тощо). До них належать однорідні речовини у різних агрегатних станах, суміші газів, ненасичені розчини солей, рідкі та тверді розчини речовин, які необмежено розчиняються одні в одних (вода – спирт, мідь – нікель, золото – срібло, HgTe – CdTe тощо).

Гетерогенними називають системи, всередині яких є поверхні розділення, які розмежовують окремі їх частини, що відрізняються за структурою і властивостями. Прикладами таких систем є рідини, які контактують зі своєю насиченою парою, розчини солей з їх осадам, розшаровані рідкі системи (вода – гас), твердофазні суміші (евтектики, конгломерати) тощо.

Гомогенну частину гетерогенної системи, що відокремлена від інших частин системи поверхнею розділення, називають *фазою*. Її ще можна розглядати як однорідну частину гетерогенної системи, термодинамічні властивості якої однаково пов'язані з параметрами стану. Важливою ознакою фаз є їх відмінність за структурою і властивостями від інших частин системи, а не тільки наявність поверхні розділення.

За агрегатним станом фази поділяють на тверді, рідкі та газоподібні. При зміні зовнішніх умов (температури, тиску, електричного і магнітного полів тощо) фази можуть переходити одна в одну.

Якщо дві або більше різних фаз речовини при даних температурі і тиску існують одночасно, стикаючись одна з одною, і якщо при цьому маса однієї з фаз не зростає за рахунок іншої, то говорять про *фазову рівновагу*.

Перехід речовини з одного стану (фази) в інший називають *фазовим переходом* або *фазовим перетворенням*.

Кількість фаз, які можуть перебувати у рівновазі, може бути різною і залежить від складу речовини.

Американський фізик-теоретик Д. Гіббс сформулював правило, яке визначає найбільшу кількість фаз, що можуть перебувати у рівновазі, залежно від кількості компонентів K та кількості незалежних параметрів C (ступенів вільності), зміна яких не впливає на фазовий стан системи:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (9.1)$$

де Φ – кількість фаз.

Кількість незалежних параметрів C визначає кількість ступенів вільності термодинамічної системи, які можна довільно змінювати, не порушуючи її фазової рівноваги. Ця кількість визначає варіантність системи. При $C = 0$ система називається інваріантною, при $C = 1$ – моноваріантною, при $C = 2$ – диваріантною, при $C \geq 3$ – поліваріантною.

Кількість незалежних компонентів системи K за відсутності у ній хімічних реакцій дорівнює кількості простих речовин, з яких складається ця система. Якщо ж у системі відбуваються хімічні реакції, то кількість компонентів K

дорівнює різниці між кількістю простих речовин та кількістю незалежних реакцій.

Кількість фаз Φ є кількістю фізично однорідних частин гетерогенної системи, які перебувають у рівновазі при заданих зовнішніх параметрах. Як уже зазначалося, фази гетерогенної системи відрізняються між собою структурою та властивостями і відокремлені одна від одної поверхнями розділення.

Враховуючи, що кількість ступенів вільності не може бути від'ємною, на підставі співвідношення (9.1) одержуємо:

$$\Phi \leq K + 2. \quad (9.2)$$

Із (9.2) випливає, що кількість фаз Φ , у яких може перебувати речовина у рівноважному стані, не може перевищувати кількість незалежних компонентів більше, ніж на два.

Припустимо, що у закритій посудині міститься деяка маса води, над якою перебуває суміш повітря з водяною парою. Ця система є двофазною. Вона складається з двох фаз: рідкої (вода) та газоподібної (суміш повітря і водяної пари). Кинемо у воду шматок льоду. Система перетвориться у трифазну і буде складатися з твердої фази (лід), рідкої (вода) та газоподібної (суміш повітря і водяної пари).

Додамо до води деяку кількість спирту. Кількість фаз не зміниться, оскільки вода змішується зі спиртом, утворюючи фізично однорідну рідину. Але якщо до води додати ртуть, то вона не змішається з водою, і отримаємо систему з двома рідкими фазами: ртуттю та водою. Газоподібна фаза й надалі буде одна, вона складається із суміші повітря, пари води та ртуті.

Кинувши у воду шматок кухонної солі, одержимо систему з двома твердими фазами: льодом і твердою кухонною сіллю.

У системі може бути декілька твердих або рідких фаз, але не більше, ніж одна газоподібна фаза, оскільки всі гази змішуються між собою.

Важливим питанням є з'ясування умов, при яких система, що складається з двох або декількох фаз, перебуває у рівновазі. Остання включає в себе механічну і теплову рівновагу.

Для теплової рівноваги необхідно, щоб всі фази системи мали одну й ту ж саму температуру.

Необхідною умовою механічної рівноваги є рівність тисків з обох боків границі розділу контактуючих фаз.

Рівність температур і тисків ще не означає, що система перебуватиме у рівновазі, оскільки фази, які стикаються, можуть перетворюватися одна в одну. Такі перетворення називають фазовими перетвореннями. При фазових перетвореннях одні фази зростають, а інші зменшуються і навіть можуть зовсім зникнути.

Стан рівноваги характеризується тим, що маси всіх фаз системи залишаються незмінними. Отже, повинна виконуватись ще одна умова рівноваги – рівновага щодо взаємного перетворення фаз. Вона є головною умовою у вченні про рівновагу фаз і фазових перетворень

Прикладами фазових перетворень можуть бути зміни агрегатного стану речовини. Під агрегатними станами розуміють твердий, рідкий та газоподібний стан речовини.

Твердий і рідкий стани називають конденсованими. Випаровуванням або пароутворенням у широкому розумінні слова називають перехід речовини з конденсованого стану в газоподібний. Зворотний перехід називають конденсацією.

У вузькому значенні випаровування – це перехід речовини з рідкого стану в газоподібний.

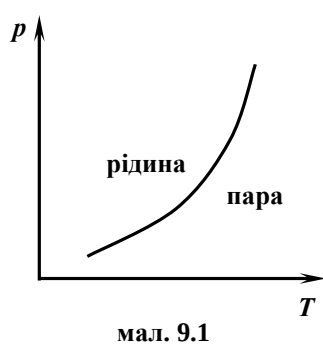
Перехід з твердого стану безпосередньо в газоподібний називають сублімацією або возгонкою. Перехід з твердого стану в рідкий називають плавленням, а обернений – кристалізацією. Прикладами сублімації є перетворення льоду у пару, кристалики йоду в колбі.

Твердий стан речовини може реалізуватися у різних кристалічних модифікаціях. Це явище називають поліморфізмом (тверде залізо може існувати у 4-ох модифікаціях: α , β , γ , δ).

9.1.2. Фазові діаграми

Діаграми стану (фазові діаграми) однозначно описують залежність стійкого фазового стану системи від внутрішніх і зовнішніх параметрів, які його визначають. Із зовнішніх параметрів найбільше значення мають температура і тиск. За кількістю компонентів (які визначають кількість внутрішніх параметрів) розрізняють прості (однокомпонентні) системи, подвійні (двокомпонентні), потрійні (трикомпонентні) тощо. Залежно від кількості зовнішніх параметрів діаграми стану бувають двомірними, тримірними і багатомірними.

Як зазначалося вище, рівновага рідинної і газоподібної фаз, тобто рівновага між рідиною і її насиченою парою, буває при певних тисках і температурі (нижчій від критичної).



Зміна однієї з цих величин, наприклад, температури, викликає зміну і того тиску, при якому можлива фазова рівновага, тобто зміну пружності насиченої пари. Причому, як це видно з мал. 9.1, при підвищенні температури пружність насиченої пари зростає. Будь-яка точка зліва від наведеної кривої відповідає рідкому стану, а точки справа від неї відповідають газоподібній фазі.

Це означає, що пара, стан якої характеризується певною точкою справа від кривої, сконденсується, якщо понизити її температуру,

зберігаючи незмінним тиск. Аналогічно, рідина, стан якої задано координатами будь-якої точки, що лежить зліва від кривої, перетвориться у пару, якщо підвищити її температуру.

І тільки точки на самій кривій відповідають фазовій рівновазі, тобто одночасному існуванню рідини і пари над нею.

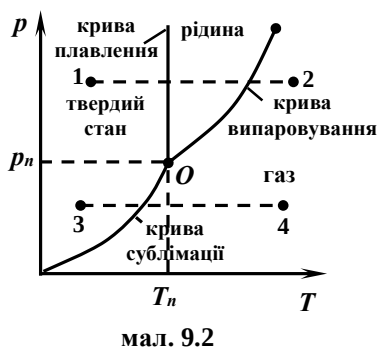
Криву, точки якої відповідають рівновазі фаз, називають *фазовою діаграмою* або кривою рівноваги фаз. Вона розділяє області, точки яких відповідають однофазним станам речовини, і є однією з важливих її характеристик.

Такі діаграми іноді називають діаграмами стану. Характерною особливістю кривої, зображеної на мал. 9.1, є те, що вона має кінець, оскільки її

не можна продовжити вище від критичної температури. Адже вище цієї температури немає двох фаз, а тому не може бути і їх рівноваги.

9.1.3. Потрійна точка

Розглянемо речовину у вигляді рідини і пари, яка перебуває з рідиною у рівновазі. Не змінюючи об'єму, будемо забирати від неї тепло. Цей процес буде супроводжуватися пониженням температури речовини і відповідним зменшенням тиску (див. мал. 9.2).



Тому точка, яка відображає стан речовини на діаграмі (p , T), переміщуватиметься вниз по кривій випаровування. Це триватиме доти, доки не буде досягнуто температури кристалізації речовини, позначеної як T_n . Увесь час, доки проходить процес кристалізації, температура і тиск будуть залишатися сталими. Забране при цьому тепло – це тепло, яке виділяється при кристалізації.

Температура T_n та відповідний їй рівноважний тиск p_n – єдині значення температури та тиску, при яких можуть перебувати у рівновазі три фази речовини: тверда, рідка і газоподібна. Відповідна точка на діаграмі (p , T) називається *потрійною точкою*.

Отже, потрійна точка визначає умови, при яких можуть бути у рівновазі одночасно три фази речовини.

Будь-яка точка, що лежить на одній з кривих, що розмежують області твердого тіла, рідини та пари, відображає стан рівноваги двох відповідних фаз речовини.

Потрійна точка відображає стан рівноваги всіх трьох фаз.

Знаючи діаграму стану, можна передбачити, у якому стані буде знаходитися речовина при різних умовах (при різних значеннях p і T), а також яких перетворень будуть зазнавати речовини при різних процесах.

Якщо взяти речовину у стані 1 і піддати її ізобаричному нагріванню, то речовина буде проходити послідовність 1–2 станів: кристал – рідина – газ.

Якщо ж взяти ту ж саму речовину в стані 3 і також піддати ізобаричному нагріванню, то послідовність станів (3–4) буде іншою: кристали перетворюються безпосередньо в газ, оминаючи рідку фазу.

З діаграми стану випливає, що рідка фаза може існувати у рівноважному стані тільки при тисках не менших, ніж тиск потрійної точки.

У більшості звичайних речовин потрійна точка лежить значно нижче атмосферного тиску, внаслідок чого перехід цих речовин з твердого стану у газоподібний здійснюється через проміжну рідку фазу. Так, наприклад, потрійній точці води відповідає тиск 4,58 *мм рт. ст.* і температура 0,0075°C.

Для вуглекислоти тиск потрійної точки дорівнює 5,118 *атм.* (температура потрійної точки -56,6°C). Тому при атмосферному тиску вуглекислота може існувати тільки у твердому або газоподібному станах. Тверда вуглекислота (сухий лід) перетворюється безпосередньо на газ. Температура сублімації вуглекислоти при атмосферному тиску дорівнює -78°C.

9.1.4. Аномалія води

Більшість рідин, як і інших тіл, при підвищенні температури збільшують свій об'єм, зменшуючи при цьому свою густину.

Вода відзначається певною аномалією, яка полягає у тому, що в області температур від 0°C до 4°C підвищення температури викликає не збільшення, а зменшення об'єму, так що при 4°C вода має максимальну густину.

Ця аномалія пояснюється тим, що молекули води частково асоціюють, тобто збираються у групи з кількох молекул, утворюючи своєрідні великі молекули. Вода складається з трьох видів молекул, що відповідають формулам H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$ і $(\text{H}_2\text{O})_3$, питомий об'єм яких різний. При різних температурах співвідношення концентрацій цих груп молекул різне. Цим і пояснюється, що при певній температурі (4°C) питомий об'єм води має мінімальне значення.

Трапляються речовини, у яких кристалічна упаковка більш “рихла” (пориста), ніж рідина. У цих речовин густина кристалу менша від густини рідини. Як видно з вищесказаного, прикладом таких речовин може бути вода (вісмут, сірий чавун).

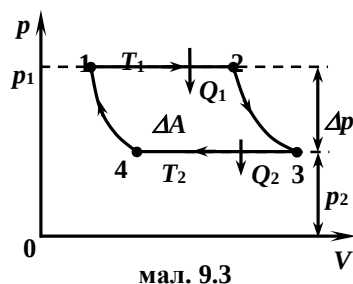
У цьому випадку точки, які відповідають рідкому стану, розміщуються правіше і вище від кривої фазового переходу, а точки, які відповідають кристалічному стану – лівіше і нижче від кривої.

9.2. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Залежність температури фазового переходу від тиску

9.2.1. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Обчислення теплоти пароутворення з використанням молекулярних параметрів завжди пов'язане з певними припущеннями. Однак існує фундаментальне рівняння Клапейрона-Клаузіуса, яке пов'язує теплоту пароутворення з іншими термодинамічними характеристиками системи і одержане строго на основі другого начала термодинаміки.

Нехай робочою речовиною, яка здійснює цикл Карно, є двофазна система рідина – насичена пара.



мал. 9.3

Початковий стан такої системи позначимо точкою 1 (мал. 9.3). Виконаємо ізобарично-ізотермічне розширення системи при температурі T_1 зі стану 1 в стан 2. При цьому деяка маса рідини випаровується і відповідно від нагрівника забирається

теплота Q_1 , що дорівнює теплоті пароутворення рідини. Різниця об'ємів в станах 2 та 1 дорівнює різниці об'ємів у газоподібному та рідкому станах для маси речовини, яка випарувалась: $V_2 - V_1 = V_n - V_p$. Зі стану 2 двофазна система адіабатично переходить у стан 3 з меншою температурою T_2 . Зі стану 3 речовина ізобарично-ізотермічно переводиться у стан 4, при цьому частина пари конденсується і холодильнику віддається теплота Q_2 . Зі стану 4 двофазна система адіабатичним стиском переводиться у початковий (вихідний) стан.

Робота циклу дорівнює:

$$\Delta A = \eta Q_1, \quad (9.3)$$

де

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = -\frac{\Delta T}{T_1}. \quad (9.4)$$

При малих різницях температур (тисків) робота за цикл дорівнює

$$\Delta A = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1) = -\Delta p(V_n - V_p). \quad (9.5)$$

Використавши (9.4) і (9.5), рівняння (9.3) запишемо так:

$$\Delta p(V_n - V_p) = Q_1 \frac{\Delta T}{T_1}.$$

Зробивши заміну $Q = r$ і перейшовши до границі, одержуємо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(V_n - V_p)}. \quad (9.6)$$

Це рівняння було знайдене французьким інженером Б. Клапейроном (1832) до встановлення першого начала термодинаміки.

9.2.2. Залежність температури фазового переходу від тиску

Сучасне доведення цього рівняння зробив Р. Клаузіус, тому воно називається рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Це рівняння дає змогу обчислити теплоту пароутворення (питому, молярну), якщо відомі залежність тиску насиченої пари від температури та об'єми рідини і пари (питомі, молярні). Похідну $\frac{dp}{dT}$ визначають за експериментальною залежністю тиску насиченої пари від температури $p = p(T)$.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса справедливе не тільки для переходу рідина – пара, але й для всіх інших фазових переходів. Воно описує зміну тиску, при якому фази перебувають у рівновазі, із зміною температури. Так, для плавлення рівняння (9.6) має вигляд:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_p - V_T)}. \quad (9.7)$$

де λ – теплота плавлення, V_T – об'єм твердої фази, T – температура плавлення.

Використаємо рівняння (9.6) для отримання наближеної залежності тиску насиченої пари від температури, далекої від критичної. При цих умовах $V_p \ll V_r$ і $V = \frac{RT}{p}$ (для одного моля пари). Взявши це до уваги та знехтувавши об'ємом рідини (порівняно з об'ємом пари), рівняння (9.6) перепишеться так:

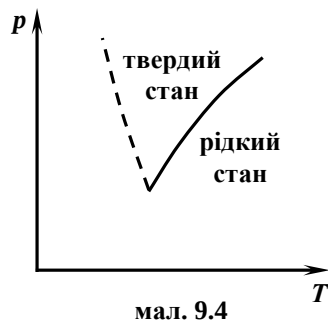
$$\frac{dp}{p} = \frac{r}{RT^2} dT. \quad (9.8)$$

де r – молярна теплота пароутворення. Якщо вважати, що r не залежить від температури, то проінтегрувавши (9.8), одержимо:

$$\ln p = -\frac{r}{RT} + C, \quad (9.9)$$

де C – стала інтегрування. Залежності (9.8) і (9.9) виконуються при умові, коли пару можна вважати ідеальним газом.

Подібно до того, як температура кипіння залежить від тиску, температура кристалізації і температура плавлення, яка дорівнює їй, також залежить від тиску, звичайно зростаючи із зростанням останнього.



Зростає вона тому, що зовнішній тиск зближує атоми між собою, а для руйнування кристалічної решітки при плавленні атоми потрібно віддаляти один від одного: при більшому тиску для цього потрібна велика енергія теплових рухів, тобто вища температура.

На мал. 9.4 подано криву залежності температури плавлення (крystalізації) від тиску.

Суцільна крива поділяє всю область (p, T) на дві частини. Область зліва від кривої відповідає твердому стану, а справа – рідкому. Точка, що лежить на самій кривій плавлення, відповідає рівновазі твердої і рідкої фаз; при цих тисках і температурах речовина у рідкому і твердому станах перебуває у рівновазі, стикаючись одна з одною, і при цьому рідина не твердне, а тверде тіло не плавиться.

Пунктиром показано криву плавлення для тих небагатьох речовин (вісмут, сурма, лід, германій), об'єм яких при твердненні збільшується. Природно, що у таких речовинах температура плавлення з підвищенням тиску зменшується.

Зміна температури плавлення dT пов'язана зі зміною тиску dp співвідношенням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{L}.$$

Тут T – температура плавлення, V_2 і V_1 – відповідно молярні об'єми рідкої і твердої фаз, L – молярна теплота плавлення.

З цієї формули видно, що знак зміни температури плавлення із зміною тиску визначається тим, яка з двох величин V_1 або V_2 більша. Крутизна кривої залежить також від величини прихованої теплоти переходу L : чим менше L , тим менше зменшуватиметься температура плавлення з тиском.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати і так:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}.$$

Це рівняння показує, як змінюється тиск, під яким перебувають обидві рівноважні фази при зміні температури.

9.2.3. Плавлення і кристалізація

Якщо тверде кристалічне тіло нагрівати, то при деякій температурі воно плавиться, тобто переходить у рідкий стан. Температура плавлення цієї речовини залежить від тиску. При плавленні кристалічна ґратка руйнується, при цьому властивості речовини змінюються стрибкоподібно.

При плавленні речовини подальше підведення тепла не призводить до підвищення температури, доки все тіло не розплавиться. Надане тілу тепло йде на роботу руйнування просторової ґратки; воно називається теплотою плавлення. Зазвичай теплоту плавлення відносять до 1 кг або 1 моля речовини. При нагріванні твердих аморфних тіл не спостерігається стрибкоподібної зміни їх властивостей, відбувається поступове розм'якшення тіл, оскільки в аморфних тілах відсутнє впорядковане розміщення частинок.

Перехід з кристалічного стану у рідкий відбувається при цілком певних умовах, які характеризуються рівноважними значеннями тиску і температури. Рівновазі цих двох фаз на діаграмі (p, T) відповідає крива, яка називається кривою плавлення.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесу плавлення має вигляд:

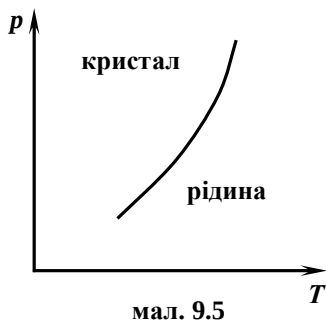
$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{12}}{T(V_p - V_{m\phi})},$$

де V_p і $V_{m\phi}$ – молярні (або питомі) об'єми речовини у рідкому і твердому станах.

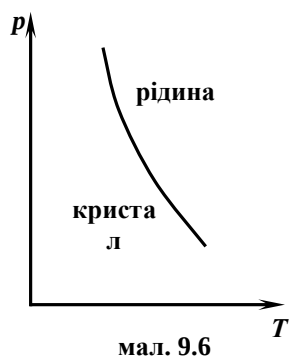
Здебільшого плавлення супроводжується збільшенням об'єму, тобто $V_p - V_{m\phi} > 0$ і відповідно $\frac{dp}{dT} > 0$.

Тому зі збільшенням тиску температура плавлення зростає. Крива плавлення у цьому випадку подібна до кривої випаровування, але значно крутіша. Наприклад, щоб змінити на 1 K температуру танення льоду, слід змінити тиск на 132 атм. , тоді як для пониження точки кипіння води на 1 K достатньо зменшити тиск на $0,036\text{ атм.}$

У деяких речовин (лід, чавун, вісмут) плавлення супроводжується зменшенням об'єму. У цьому випадку $\frac{dp}{dT} < 0$ і відповідно точка плавлення понижується при збільшенні тиску.



Зворотний до плавлення процес кристалізації супроводжується виділенням теплоти плавлення. Ріст кристалів відбувається навколо зародків або центрів кристалізації, якими можуть служити завислі у рідині тверді частинки. Ретельно очищену від зародків кристалізації рідину можна охолодити нижче від температури плавлення. Стан такої рідини нестійкий.



Кристалізація може відбуватися як з розплавленої речовини, так і з розчинів. Зовнішній вигляд утвореного кристалу залежить від умов його росту. Щоб одержати кристал у формі правильного багатогранника, потрібно здійснювати кристалізацію повільно і обережно, не переохолоджуючи розчин чи розплав. При сильному переохолодженні рідкої фази кристали ростуть у вигляді сплєтених ниток та голок (сніжинка) і одержується полікристал.

Для вирощування з розчину крупних монокристалів невеликий “зародковий” кристалик підвішують всередині насиченого розчину або розплаву і дуже повільно охолоджують рідину або випаровують розчин.

В ідеальному випадку форма вирощеного кристалу залежить тільки від умов кристалізації і хімічної природи кристалізуючої речовини. Кристал одержує таку форму, при якій його поверхнева енергія мінімальна. Ця поверхнева енергія різна для різних граней, оскільки коефіцієнт поверхневого натягу для них різний.

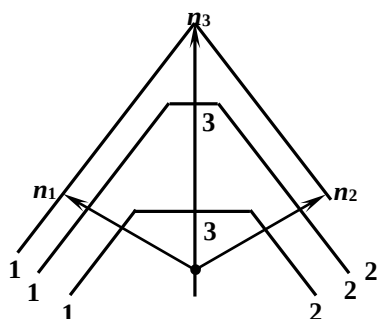
Якщо у системі є декілька поверхонь розділу, то умова рівноваги має вигляд:

$$U_s = \sum_i \sigma_i S_i = \min \quad \text{або} \quad d(\sum_i \sigma_i S_i) = 0.$$

Якщо всі σ_i сталі, то $\sum_i \sigma_i S_i = 0$.

Із цих співвідношень випливає, що при даному об'ємі повинні бути мінімальними ті поверхні кристала, для яких σ_i більше. Інакше кажучи, у кристалі найбільшу площу повинні мати грані з мінімальними σ_i . Це положення має назву *принципу Кюри*.

Якщо кристал перебуває у насиченому розчині або розплаві і його форма відрізняється від форми рівноваги, яка визначається мінімумом поверхневої енергії,



мал. 9.7

то на одних гранях буде відбуватися розчинення, на інших – виділення речовини, доки кристал не прийме форму рівноваги. При вирощуванні кристалу швидкість його росту на різних гранях (тобто по нормалі до відповідної грані) пропорційна до коефіцієнта поверхневого натягу на цій грані (*закон Кюри-Вульфа*).

На мал. 9.7 показано три грані кристала 1, 2, 3 в послідовних стадіях їх росту через рівні проміжки часу. Площі граней 1, 2 змінюються порівняно повільно – їх переміщення вздовж нормалі n_1 і n_2 мале. Площа грані 3 (нормаль n_3) змінюється значно швидше. Це відбувається згідно з законом Кюри-Вульфа, оскільки величина $\sigma_3 \gg \sigma_1 = \sigma_2$. У результаті площа грані 3 зменшується через збільшення площі граней 1 і 2, тобто зменшується площа грані з максимальним σ_i , що й потрібно для мінімуму вільної енергії.

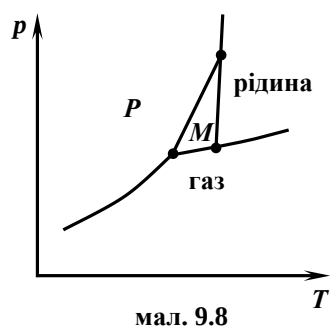
9.3. Поліморфізм

Хімічно однорідна речовина може існувати у декількох різних кристалічних станах або модифікаціях. Наприклад, вуглець може перебувати у формі графіту й у формі алмазу. Лід існує у 5 різних кристалічних станах. Подібно до перетворення кристала у рідину, можуть відбуватися фазові

перетворення однієї кристалічної форми в іншу. Наприклад, йодна ртуть HgJ_2 при кімнатній температурі має вигляд червоних кристаликів. При температурі 126°C – це вже жовті кристали, які плавляться при 253°C .

Здатність речовини існувати у кількох кристалічних модифікаціях називається *поліморфізмом*. При поліморфних перетвореннях відбувається зміна кристалічної ґратки тіла, причому змінюються і фізичні його властивості: колір, кристалічна форма, густина і т.д.

Діаграма стану при наявності поліморфізму ускладнюється. Кожна з кристалічних модифікацій утворює особливу фазу. Як і інші відомі нам фази, різні модифікації мають на діаграмі стану (p, T) свої області рівноваги. Дві різні кристалічні модифікації перебувають у рівновазі одна з одною лише вздовж певних ліній, тобто при певній залежності тиску від температури. Три фази, наприклад, дві кристалічні та рідка, можуть бути у рівновазі лише у певній потрійній точці, тобто при строго заданих значеннях тиску і температури. Таких потрійних точок на діаграмі може бути декілька.



мал. 9.8

На мал. 9.8 зображено діаграму стану сірки. Кристалічна сірка може існувати у двох формах: ромбічній і моноклінній. Тому на діаграмі стану є дві області стійкого твердого стану, позначені буквами P та M . Як бачимо, у цій системі кількість потрійних точок на діаграмі дорівнює трьом.

Перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу називається поліморфним перетворенням. При таких переходах поглинається або виділяється тепло. Перехід α -заліза в γ -залізо відбувається при 910°C з поглинанням 1600 Дж/моль .

При поліморфних перетвореннях легко виникають метастабільні стани. Тепловим рухом частинок у кристалі є малі коливання цих частинок біля вузлів ґратки, які здійснюються з невеликими амплітудами. Через малу амплітуду перебудова ґратки кристала при низьких температурах утруднена; вона полегшується при підвищенні температури. Тому метастабільні стани значно частіше виникають при охолодженні речовини.

Поліморфне перетворення значно полегшується, якщо у нестійкій при даних умовах фазі є зародки нової (стійкої) фази. Так, наприклад, олово може перебувати у двох формах: білого олова (з тетрагональною ґраткою) і сірого олова (з кубічною ґраткою). При атмосферному тиску обидві модифікації знаходяться у рівновазі при $13,2^{\circ}\text{C}$. Причому при вищих від $13,2^{\circ}\text{C}$ температурах стійким є біле олово (високотемпературна форма), а при нижчих – сіре олово. При охолодженні білого олова воно зберігає свою структуру навіть на морозі, хоча швидкість перетворення, взагалі кажучи, сильно зростає при -30°C . При дотику білого олова з частинками сірого воно відразу ж розсипається у сірий порошок, оскільки крупинки останнього “заражають” біле олово, яке швидко переходить у стійку форму, а питомий об’єм сірого олова на 25,6 % більший, ніж білого (тобто перехід пов’язаний із значним збільшенням об’єму).

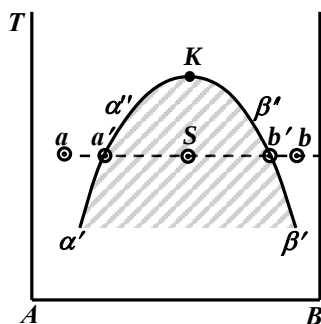
9.4. Рівновага фаз

9.4.1. Рівновага двох рідких фа

Розглянемо систему, яка складається з двох компонент у рідкому стані. У деяких випадках рідини змішуються одна з одною у будь-яких пропорціях (наприклад, спирт і вода), причому їх суміш утворює одну фазу.

Якщо ж взаємна розчинність рідин обмежена, то їх рідка суміш розділяється на дві фази, кожна з яких у випадку рівноваги є насиченим розчином однієї рідини в іншій. При цьому відбувається розшарування рідкої суміші: один шар розміщується над іншим (густіший шар знизу, легший – згои). У цьому випадку спостерігається рівновага двох рідких фаз.

Взаємна розчинність рідин залежить від температури. Залежність між температурою і концентрацією однієї з двох рідких фаз, які знаходяться між собою у рівновазі, зручно зображати на діаграмі температура – склад, де по осі абсцис відкладається концентрація C компонент суміші. Якщо система складається з компонент A і B , то концентрація першої з них C_A зменшується зліва направо від 100% до 0, а концентрація другої зростає від 0 до 100%. Крайні точки відрізка осі абсцис відповідають чистим компонентам A і B . По осі ординат відкладається температура (або інший параметр, пов’язаний зі складом системи, наприклад, тиск).



мал. 9.9

Розглянемо точки діаграми, розміщені на горизонтальній прямій, тобто ті, які відповідають різному складу системи при певній температурі. У точці a система складається в основному з компоненти A з невеликою домішкою компоненти B і утворює одну фазу – розчин останньої у компоненті A . При збільшенні концентрації компоненти B її вміст у розчині у деякій точці a' досягає насичення і починається розшарування системи. Точці S всередині заштрихованої області діаграми відповідають два шари. У точці B' один з шарів перестає існувати і в системі залишається лише одна фаза – насичений розчин компоненти A у компоненті B . У точці b система – це розчин компоненти A у компоненті B .

Точки на відрізках $\alpha'\alpha''$ і $\beta'\beta''$ утворюють вітки кривої розшарування. Вітка $\alpha'\alpha''$ є графіком залежності концентрації насиченого розчину B у A від температури, вітка $\beta'\beta''$ – аналогічним графіком для насиченого розчину A у B .

Якщо взаємна розчинність двох рідин зростає з температурою (мал. 9.9), то може наступити момент, коли їх змішування стане необмеженим. Тоді вітки кривої розшарування співпадуть у точці K , яка називається критичною точкою змішування.

Гранична температура, вище від якої система не розшаровується, називається критичною температурою змішування рідин. Відомі також системи з двома критичними точками – верхньою та нижньою одночасно.

9.4.2. Фазові переходи першого та другого роду

Ми розглянули переходи з рідкого і газоподібного стану в твердий, тобто кристалізацію, і зворотні – плавлення та возгонку. Раніше ми ознайомилися з випаровуванням та конденсацією.

При всіх цих фазових переходах тіло або виділяє, або поглинає енергію у вигляді прихованої теплоти відповідного переходу (теплота плавлення, теплота випаровування і т.д.).

9.4.2.1. Фазові переходи першого роду

Фазові переходи, які супроводжуються *стрибкоподібною зміною енергії* або інших величин, пов'язаних з енергією, наприклад, густини, називають *фазовими переходами першого роду*.

Для фазових переходів першого роду характерна стрибкоподібна, тобто така, що відбувається у дуже вузькому інтервалі, зміна властивостей речовини.

Отже, можна говорити про певну температуру переходу або точку переходу: точку кипіння, точку плавлення і т.д.

Температури фазових переходів залежать від зовнішнього параметра тиску p . При даній температурі рівновага фаз, між якими відбувається перехід, встановлюється при цілком певному тиску.

Лінія фазової рівноваги описується відомим нам рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}.$$

При фазових переходах першого роду нова фаза не виникає відразу в усьому об'ємі. Спочатку утворюються зародки нової фази, які потім ростуть, поширюючись на весь об'єм (центри конденсації, центри кристалізації).

Якщо таких центрів немає, пара й рідина можуть перебувати у переохолодженому стані: можна, наприклад, тривалий час спостерігати чисту воду при температурі -10°C .

Проте трапляються фазові переходи, при яких стрибкоподібно змінюється не енергія або пов'язані з нею величини, а їх *похідні по температурі*. У такому випадку фазовий перехід здійснюється без виділення або поглинання прихованої теплоти.

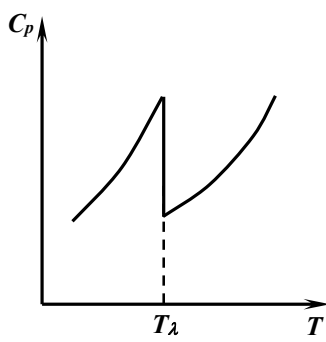
9.4.2.2. Фазові переходи другого роду

Фазові переходи, які супроводжуються *стрибкоподібними змінами похідної від енергії по температурі*, називають *фазовими переходами другого роду*.

Фазовий перехід другого роду супроводжується стрибкоподібною зміною теплоємності $C = \frac{dU}{dT}$, де U – внутрішня енергія системи. Він також супроводжується стрибком коефіцієнта об’ємного розширення $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$.

Типові приклади фазових переходів другого роду: перехід речовини з феромагнітного стану в неферомагнітний, що відбувається при цілком певній температурі, яка називається точкою Кюрі (для заліза ця температура дорівнює 750°C , для нікелю – 358°C , для гадолінію – 16°C); перехід ряду металів з нормального у надпровідний стан, при якому стрибком зникає електричний опір.

Фазові переходи другого роду можуть відбуватися лише у твердих тілах. Рідкий гелій є єдиним винятком з цього закону.



мал. 9.10

Фазовий перехід другого роду пов’язаний зі зміною симетрії розміщення частинок речовини.

Температура фазового переходу другого роду називається *точкою Кюрі* або λ -точкою.

Приклад. Те, що має місце фазовий перехід другого роду, виявляється при побудові кривої залежності теплоємності від температури. При фазовому переході другого роду вона має характерний вигляд, зображений на мал. 9.10.

У деякій точці $T = T_\lambda$ величина C_p різко зменшується, а потім знову зростає. Форма кривої нагадує грецьку букву λ і тому подібні точки називають λ -точками.

Такі ж стрибки спостерігаються і для деяких інших характеристик речовини, наприклад, для коефіцієнта теплового розширення, стисливості. Фазові переходи другого роду звичайно відбуваються між двома кристалічними фазами однієї і тієї ж речовини і перехід полягає у зміні просторової ґратки речовини.

На відміну від фазових переходів першого роду, при фазових переходах другого роду структура ґратки змінюється неперервно. Підкреслимо, однак, що симетрія ґратки у точці переходу змінюється стрибком, так що завжди можна вказати, до якої саме з двох фаз належить тіло. У точці переходу другого роду стани обидвох фаз, на відміну від переходу першого роду, однакові.

Для прикладу розглянемо тіло, яке при низьких температурах кристалізується у тетрагональній ґратці, тобто у ґратці, коміркою якої є прямокутний паралелепіпед з квадратною основою (сторона квадрата a) і з висотою $c \neq a$. Припустимо, що $c > a$. У процесі теплового розширення ребра a можуть рости швидше ребра c . Тоді при деякій температурі ґратка стане кубічною ($c = a$). При цьому змінюється симетрія кристала, однак ґратка, по суті, не перебудовується.

Якщо при температурі вищій від T_λ кристал залишається кубічним, то при $T = T_\lambda$ настає перехід із зміною симетрії ґратки, але він відбувається поступово, без стрибкоподібної зміни стану кристала й без затрати тепла на перебудову ґратки.

Хоча самі характеристики тіла (внутрішня енергія, об'єм і ін.) у точці фазового переходу другого роду не зазнають стрибка, їх похідні (як уже говорилося) змінюються стрибкоподібно.

Це зумовлено тим, що при $T = T_\lambda$ змінюється характер температурної залежності згаданих величин. Так, наприклад, у кристалах кубічної симетрії нагрівання викликає тільки зміну об'єму кристалічної комірки і теплове розширення буде іншим, ніж у кристалах тетрагональної симетрії, у яких нагрівання супроводжується ще й зміною форми комірки. Тому коефіцієнт теплового розширення, який дорівнює $(dV/dT)_p$, у точці $T = T_\lambda$ має стрибок. Аналогічно стрибкоподібно змінюються стисливість $(dV/dp)_T$, теплоємність $(dE/dT)_p$ і т.д. Саме наявність стрибків похідних теплових характеристик тіла і є головною властивістю фазових переходів другого роду.

Питання для самоконтролю

1. Які термодинамічні системи називаються гомогенними, а які гетерогенними?
2. Що називають фазою гетерогенної системи? Які бувають фази?
3. Яке правило сформулював Д. Гіббс? Запишіть та поясніть його.
4. При яких умовах фази перебувають у рівновазі?
5. Що називають фазовим переходом (перетворенням)?
6. Що називають поліморфним перетворенням?

7. Що називають фазовою діаграмою? Наведіть приклади фазових діаграм.
8. Що називають потрійною точкою? Намалюйте фазову діаграму для води та вуглекислоти. Поясніть їх.
9. У чому полягає аномалія води? Намалюйте фазову діаграму сірого чавуну та поясніть її.
10. Запишіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Як залежить температура фазового переходу від тиску?
11. Запишіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесу плавлення. Намалюйте фазову діаграму цього процесу та поясніть її.
12. Чим відрізняється процес кристалізації від процесу плавлення?
13. Сформулюйте закон Кюри для процесу кристалізації. Від чого залежить швидкість росту кристала на різних його гранях?
14. Сформулюйте закон Кюри-Вульфа та поясніть його.
15. Що називається поліморфізмом? Намалюйте діаграму стану сірки та поясніть її.
16. Що називається поліморфним перетворенням? Чим відрізняється сіре олово від білого при поліморфних перетвореннях?
17. Які фазові переходи називаються першого роду, а які другого? Наведіть приклади.

ЛЕКЦІЯ № 10. ГАЗОДИНАМІКА

План

10.1.Рівняння неперервності.

10.2.Стисливість газу.

10.3.Реактивні двигуни.

10.1. Рівняння неперервності

10.1.1. Робота переміщення у рухомих середовищах

Для термодинамічного опису течії газів і рідин систему розбивають на елементарні об'єкти (фізичні точки), яким ще можна приписати такі параметри, як тиск і температура.

У загальному випадку у потоці тиск p , температура T , густина ρ , швидкість v направлено руху є функціями координат і часу:

$$p = p(x, y, x, t); \quad T = T(x, y, x, t); \quad \rho = \rho(x, y, x, t); \quad v = v(x, y, x, t).$$

При цьому у кожен момент часу з точністю до нескінченно малих величин термодинамічні параметри поза і всередині фіксованого елементарного об'єму будуть однаковими.

Розглянемо течію, при якій тиск у рухомому середовищі є функцією координати x : $p = p(x)$. Тоді градієнт тиску $\frac{dp}{dx}$ визначає різницю тисків, прикладених до одиниці об'єму, який взято у формі куба з двома гранями, нормальними до осі x .

Сила тиску, яка діє на одиницю об'єму, дорівнює $-\frac{dp}{dx}$ (сила направлена в сторону зменшення тиску).

Відповідно сила, яка діє на елементарний об'єм величиною V , визначається виразом:

$$f = -V \frac{dp}{dx}. \quad (10.1)$$

Нехай під впливом сили (10.1) елементарний об'єм переміщується на відстань dx , тоді елементарна робота його переміщення визначається добутком $dA = f dx$ і є рівною

$$dA = -V \frac{dp}{dx} dx = -V dp. \quad (10.2)$$

Відповідно для кінцевих переміщень з положення 1 у положення 2:

$$A_{12} = - \int_1^2 V dp = \int_2^1 V dp. \quad (10.3)$$

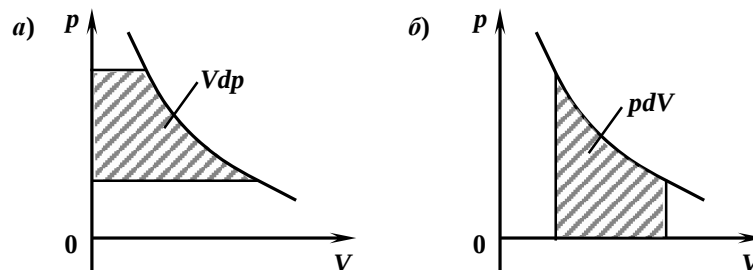
Графічне зображення роботи переміщення A_{12} (мал. 10.1, а) відрізняється від роботи розширення $A = \int p dV$ (мал. 10.1, б).

Згідно з (10.3), для нестискуваних середовищ:

$$A = -V(p_2 - p_1) = V(p_1 - p_2). \quad (10.4)$$

Робота переміщення одиниці об'єму визначається зменшенням тиску. В величиною (10.2) характеризується робота зовнішніх сил. Якщо цю роботу віднести до дії внутрішніх сил, які зрівноважують зовнішній тиск, то робота переміщення запишеться так:

$$dA = V dp. \quad (10.5)$$



мал. 10.1

10.1.2. Рівняння неперервності

Витратою рідини або газу називається маса речовини, яка протікає через поперечний переріз труби за одиницю часу:

$$\mu = \frac{\Delta m}{\Delta t}. \quad (10.6)$$

Якщо швидкість потоку через деякий переріз площею S дорівнює v , то за час Δt через цей переріз пройде об'єм газу $\Delta V = S v \Delta t$. Маса цього газу $\Delta m = \rho S v \Delta t$, тоді

$$\mu = \rho S v. \quad (10.7)$$

Із закону збереження маси для стаціонарного потоку випливає, що витрата у будь-якому перерізі труби одна й та сама.

Дійсно, якщо б з перерізу S_1 витікало за 1 с більше газу, ніж з перерізу S_2 , то маса газу зростала б всередині цього об'єму. Це призвело б до зростання густини та тиску і у кінцевому результаті – до зміни швидкості потоку. А це означало б порушення умов стаціонарності.

Таким чином, для стаціонарних (встановлених) течій одержується рівняння:

$$\rho_1 S_1 v_1 = \rho_2 S_2 v_2. \quad (10.8)$$

Це рівняння виражає закон збереження маси речовини і називається *рівнянням неперервності струмени*.

У гідродинаміці і газодинаміці прийнята наступна термінологія. Речовину, що тече трубою, прийнято називати рідиною незалежно від того, у якому агрегатному стані вона перебуває: рідкому чи газоподібному.

Розрізняють стискувану рідину (переважно це газ) і нестискувану – це рідини або гази, якщо їх стисливістю можна знехтувати.

Для нестисливої рідини $\rho_1 = \rho_2 = \text{const}$, звідки

$$S_1 v_1 = S_2 v_2. \quad (10.9)$$

10.1.3. Закон збереження енергії для потоків газів і рідин

Перше начало термодинаміки

$$\delta Q = dU + p dV \quad (10.10)$$

застосовне для об'єктів, які перебувають у відносному спокої. Систему відліку завжди можна вибрати так, щоб фіксований об'єм рухомого середовища був у спокої.

Для рухомих об'ємів рівняння (10.10), залишаючись справедливим, уже не буде відображати всіх сторін передачі і перетворення енергії. Для повнішого опису змін у рухомих середовищах слід врахувати ряд обставин, які і розглянемо.

Нехай рух середовища відбувається у зовнішніх силових полях з потенціалом $\Psi = \Psi(x, y, z)$, який розрахований на одиницю маси. Тоді при русі

елементарного об'єму масою $m = \rho V$ слід врахувати зміну внутрішньої енергії U , енергії руху $\frac{mv^2}{2}$ і потенціальної енергії $m\Psi$:

$$U + \frac{mv^2}{2} + m\Psi. \quad (10.11)$$

Зміна цієї суми відбувається як внаслідок макроскопічних, так і мікроскопічних способів передачі енергії.

У вільному потоці макроскопічний обмін енергією між елементарними об'єктами відбувається внаслідок роботи переміщення і роботи розширення:

$$Vdp + pdV = d(pV). \quad (10.12)$$

Мікроскопічна передача енергії у загальному випадку в потоці визначається також двома складовими:

$$\delta Q + \delta a, \quad (10.13)$$

перша з яких визначає кількість переданої теплоти, друга характеризує мікрофізичні процеси передачі і перетворення енергії, відмінні від тих процесів, які визначаються величиною δQ . Зокрема δa може бути зумовлене в'язкістю середовища.

Величину δa назовемо субтеплотою. Цією назвою підкреслюється подібність складових (10.13) як характеристик мікрофізичних процесів передачі і перетворення енергії.

З викладеного випливає, що теплота і субтеплота у рухомих системах витрачається на зміну внутрішньої енергії, кінетичної та потенціальної енергії, а також на виконання робіт розширення та переміщення:

$$\delta Q + \delta a = d\left(U + \frac{mv^2}{2} + m\Psi\right) + d(pV). \quad (10.14)$$

Це рівняння перепишемо так, щоб справа був повний диференціал функції стану елементарного об'єму системи:

$$\delta Q + \delta a = d\left(U + pV + \frac{mv^2}{2} + m\Psi\right). \quad (10.15)$$

Вираз (10.15) є записом закону збереження енергії для елемента об'єму рухомих середовищ. Величина

$$\Phi = U + pV + \frac{mv^2}{2} + m\Psi \quad (10.16)$$

називається узагальненою енергією елементарного об'єму. З введенням ентальпії $H = U + pV$ рівняння (10.16) перепишеться так:

$$\Phi = H + \frac{mv^2}{2} + m\Psi. \quad (10.17)$$

Для ідеального газу $H = \frac{m}{\mu} C_p T$ ($H = U + pV = \frac{m}{\mu} C_V T + \frac{m}{\mu} RT$):

$$\Phi = \frac{m}{\mu} C_p T + \frac{mv^2}{2} + m\Psi. \quad (10.18)$$

Зі співвідношення (10.15) відповідно до (10.10) отримаємо два рівняння:

$$а) \delta Q = dU + pdV,$$

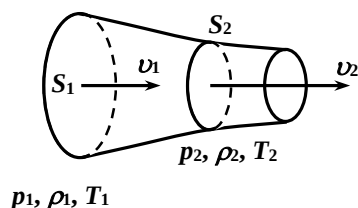
$$б) \delta a = Vdp + md\Psi + d\left(\frac{mv^2}{2}\right). \quad (10.19)$$

Таким чином, при русі середовищ відбуваються процеси двох типів: теплові й субтеплові.

При невстановленому ізольованому потоці середовища в окремих елементарних об'ємах зміна ентропії $dS = \frac{\delta Q}{T}$ може бути як додатньою, так і від'ємною. В усьому ж потоці ентропія з часом завжди збільшується.

10.1.4. Рівняння Бернуллі

Застосуємо до потоку газу закон збереження енергії – перше начало термодинаміки.



мал. 10.2

Розглядаючи газ як ідеальну стисливу рідину, ми не враховуватимемо сили внутрішнього тертя. Процеси, які протікають у газі, будемо вважати адіабатними.

У перерізі S_1 маса газу Δm має кінетичну енергію $\Delta m v_1^2 / 2$ і внутрішню енергію $\Delta m C_V T_1$; у перерізі S_2 маємо, відповідно, $\Delta m v_2^2 / 2$ і $\Delta m C_V T_2$. Тоді зміна енергії газу при його переході з перерізу S_1 в переріз S_2 виразиться так:

$$\Delta E = \frac{\Delta m v_2^2}{2} + \Delta m C_V T_2 - \frac{\Delta m v_1^2}{2} - \Delta m C_V T_1.$$

Підставивши в (10.10) роботу, виконану газом, $A = p_2 \Delta V_2 - p_1 \Delta V_1$ (ΔV_1 і ΔV_2 – об'єми даної маси газу в перерізах S_1 і S_2), і врахувавши, що при адіабатному процесі теплообміну немає, одержимо:

$$\frac{\Delta m v_2^2}{2} - \frac{\Delta m v_1^2}{2} + \Delta m C_V T_2 - \Delta m C_V T_1 + p_2 \Delta V_2 - p_1 \Delta V_1 = 0.$$

Розділивши на Δm та врахувавши, що $\Delta m / \Delta V = \rho$, отримаємо:

$$\frac{v_1^2}{2} + C_V T_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{v_2^2}{2} + C_V T_2 + \frac{p_2}{\rho_2}. \quad (10.20)$$

Формула (10.20) є рівнянням енергії для потоку ідеального газу; інакше його називають *рівнянням Бернуллі*.

У загальному випадку (коли $h \neq 0$) рівняння Бернуллі записується так:

$$U + \frac{p}{\rho} + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const}. \quad (10.21)$$

Величина $\frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$, тому ентальпія одиниці маси (питома ентальпія) буде дорівнювати

$$U + \frac{p}{\rho} \equiv U + pV = H^*, \quad \text{тоді}$$

$$H + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const}. \quad (10.22)$$

$$^* \quad \delta Q = dU + p dV = d(U + pV)_p = dH$$

$$\delta Q = c_p dT; \quad \delta Q = \delta H = c_p \Delta T;$$

$$H = \frac{1}{\mu} C_p T - \text{ентальпія, віднесена до одиниці маси.}$$

Якщо течія відбувається у горизонтальному напрямі, то

$$H + \frac{v^2}{2} = \text{const}. \quad (10.23)$$

При повільних течіях (при малому v) кінетичною енергією можна знехтувати і тоді **$H = \text{const}$** , тобто ентальпія вздовж лінії струмینی залишатиметься постійною.

При русі ідеальної нестисливої рідини її густина і температура залишаються незмінними. Поклавши $\rho_1 = \rho_2$, $T_1 = T_2$, отримаємо:

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2.$$

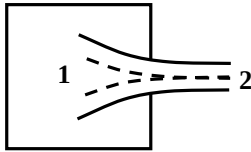
Це і є рівняння Бернуллі для нестисливої ідеальної рідини.

10.1.5. Адіабатичне витікання газів

Розглянемо витікання газу при відсутності енергетичного обміну. Обчислимо швидкість витікання стиснутого газу з балону через малий отвір чи сопло.

Вважаючи, що течія газу стаціонарна та ламінарна, розглянемо довільну лінію струмینی, один кінець якої **2** (мал. 10.3) перебуває ззовні балону поблизу отвору, а другий **1** – всередині балону, де швидкість газу нехтуючи мала.

Застосувавши рівняння Бернуллі до точок **1** і **2** лінії струмینی, отримаємо:



мал. 10.3

$$H_1 + \frac{v_1^2}{2} = H_2 + \frac{v_2^2}{2}.$$

Нехтуючи швидкістю v_1 , легко показати, що швидкість

витікання при жодних умовах не може бути вищою від деякої максимальної величини

$$v' = \sqrt{2(H_1 - H_2)}. \quad (10.24)$$

Ця формула застосовна як для ідеальних, так і для реальних газів.

Обчислимо швидкість витікання для випадку ідеального газу. Нехтуючи залежністю теплоємності від температури, і враховуючи, що

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad \text{тобто} \quad \frac{p}{\rho} = \frac{1}{\mu} RT$$

$$\text{та} \quad dU = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad \text{тобто} \quad \text{для } m = 1 \quad U = \frac{1}{\mu} C_V T,$$

отримаємо:

$$H = U + \frac{p}{\rho} = \frac{1}{\mu} C_V T + \frac{1}{\mu} RT = \frac{1}{\mu} (C_V + R) T = \frac{1}{\mu} C_p T.$$

Тоді з (10.24):

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p (T_1 - T_2)}. \quad (10.25)$$

У цьому вигляді формула (10.25) неприпустима для обчислень, оскільки невідома температура T_2 струмینی газу при її виході з отвору. Відомі тиск p_1 і температура T_1 газу у балоні, а також зовнішній тиск p_2 .

Припустимо, що стан газу змінюється по ідеальній адіабаті, тобто T_2 можна знайти з рівняння адіабати:

$$pV^\gamma = \text{const}; \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}; \quad \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{const},$$

$$\frac{T_1^\gamma}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{p_2^{\gamma-1}}, \frac{T_2^\gamma}{T_1^\gamma} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\gamma-1}; T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Підставивши T_2 в (10.25), одержимо:

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p T_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)}. \quad (10.26)$$

Максимальна швидкість досягається при витіканні газу у вакуумі, що має місце при польоті ракети у космосі.

$$p_2 = 0 \quad (p_2 \ll p_1);$$

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p T}. \quad (10.27)$$

У випадку ідеального газу:

$$\begin{cases} C_p - C_V = R, \\ \frac{C_p}{C_V} = \gamma, \end{cases}$$

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} R \quad \text{і}$$

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{\gamma}{\gamma-1} R T}. \quad (10.28)$$

Для молекулярного водню при температурі $T = 1000 \text{ K}$ ця формула дає:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2}{2} \cdot \frac{1,4}{0,4} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 10^3}.$$

Одержання високих швидкостей витікання газів є однією з найважливіших проблем ракетної техніки. Формула (10.28) показує, що швидкість витікання пропорційна до квадратного кореня з абсолютної температури і обернено пропорційна до квадратного кореня з молекулярної маси газу. Тому у ракетній техніці вигідно використовувати паливо з малою молекулярною масою та з високою температурою згоряння.

10.2. Стисливість газу

10.2.1. Врахування стисливості газу. Число Маха

Вище говорилося, що у деяких випадках стисливістю газу можна знехтувати і вважати, що його густина є сталою величиною. Введемо критерій, який дає змогу оцінити умови, коли таке спрощення задачі допустиме.

Найбільше зростання тиску в газі одержується у випадку, коли він цілком загальмується. Нехай до гальмування його швидкість дорівнювала v , тиск p і густина ρ . Після гальмування швидкість $v_1 = 0$, тиск $p_1 = p + \Delta p$ і густина $\rho_1 = \rho + \Delta \rho$.

Використаємо рівняння Бернуллі:

$$\frac{v_1^2}{2} + C_V T_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{v_2^2}{2} + C_V T_2 + \frac{p_2}{\rho_2},$$

де C_V – питома теплоємність.

Використавши співвідношення $p = \frac{\rho}{\mu} RT$, $C_p = C_V + \frac{R}{\mu}$, матимемо:

$$\frac{v_1^2}{2} + C_p T_1 = \frac{v_2^2}{2} + C_p T_2.$$

Використавши рівняння стану, одержимо:

$$\frac{v_1^2}{2} + \frac{\mu C_p p_1}{R \rho_1} = \frac{v_2^2}{2} + \frac{\mu C_p p_2}{R \rho_2}.$$

Однак, $\frac{\mu C_p}{R} = \frac{C_p}{C_p - C_V} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}$, оскільки $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$.

Тоді

$$\frac{v_1^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{v_2^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p_2}{\rho_2}. \quad (10.29)$$

Використавши позначення, які введені в умові, рівняння (10.29) прийме вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{v^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} &= \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p + \Delta p}{\rho + \Delta \rho} \quad \text{або} \\ \frac{v^2}{2} &= \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{p + \Delta p}{\rho + \Delta \rho} - \frac{p}{\rho} \right) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{\Delta p}{\rho + \Delta \rho} \left(\frac{\Delta p}{\Delta \rho} - \frac{p}{\rho} \right). \end{aligned}$$

Величина $\sqrt{\frac{\Delta p}{\Delta \rho}} = a$ називається швидкістю звукової хвилі.

З іншого боку $a = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$, тоді $\frac{\Delta p}{\Delta \rho} = a^2$, $\frac{p}{\rho} = \frac{a^2}{\gamma}$, а при $\Delta \rho \ll \rho$:

$$\frac{v^2}{2} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{\Delta\rho}{\rho} \left(a^2 - \frac{a^2}{\gamma} \right) = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{\Delta\rho}{\rho} a^2 \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) = a^2 \frac{\Delta\rho}{\rho}.$$

Отже, відносна зміна густини газу при гальмуванні потоку

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{v^2}{2a^2}. \quad (10.30)$$

Відношення швидкості потоку до швидкості поширення звуку a називають *числом Маха*:

$$M = \frac{v}{a}. \quad (10.31)$$

Число Маха служить критерієм стисливості газу. З (10.30) випливає, що коли число M мале, то $\Delta\rho \ll \rho$, і стисливістю газу можна знехтувати. Якщо ж число M велике, то густина газу змінюється суттєво, тобто стисливістю газу нехтувати не можна.

10.2.2. Хвильовий опір

Оскільки перед тілом, яке рухається в газі з надзвуковою швидкістю, виникає стрибок ущільнення, то у цьому випадку тіло зазнає значно більшого опору, ніж при русі зі швидкістю, меншою від швидкості звуку.

Однією з головних причин виникнення опору є різниця тисків на передню і задню кромки обтікаючого тіла. Але при виникненні стрибка ущільнення тиск на передню кромку різко зростає, внаслідок чого збільшується і опір тиску. Оскільки цей опір викликаний ударною хвилею, то він називається хвильовим.

Ударна хвиля або стрибок ущільнення – це дуже тонкий шар з розмірами порядку довжини вільного пробігу молекул, на якому стрибком змінюються термодинамічні параметри газу.

Для зменшення хвильового опору передній кромці тіла, яке рухається з надзвуковою швидкістю, надають загостреної форми, найчастіше конічної.

10.2.3. Сопло. Сопло Лаваля

Труба, в якій при розширенні рідини відбувається перетворення її внутрішньої енергії в кінетичну, називається *соплом*. Нас цікавить, при яких умовах витікаючий із сопла потік має максимальну швидкість. Для нестисливої

рідини впливає (на основі рівняння Бернуллі), що максимальна швидкість одержується у найвужчій ділянці труби.

Для газу ж результат залежить від того, чи є потік дозвуковий ($M < 1$) чи надзвуковий ($M > 1$).

Розглянемо два близьких перерізи, площі яких відрізняються незначно: $S_1 = S - \Delta S$, $S_2 = S + \Delta S$, причому $\Delta S \ll S$. Відповідно, і $\Delta p \ll p$, $\Delta \rho \ll \rho$, $\Delta v \ll v$.

Рівняння неперервності для цього випадку запишеться так:

$$(S - \Delta S)(\rho - \Delta \rho)(v - \Delta v) = (S + \Delta S)(\rho + \Delta \rho)(v + \Delta v).$$

Розкривши дужки і звівши подібні члени, одержимо:

$$2S\rho\Delta v + 2\rho v\Delta S + 2Sv\Delta\rho + 2\Delta S\Delta\rho\Delta v = 0.$$

Розділимо обидві частини рівності на $2S\rho v$. Врахувавши, що $\frac{\Delta S}{S} \frac{\Delta v}{v} \frac{\Delta \rho}{\rho}$ дуже мале ($\frac{\Delta S}{S} \approx \frac{\Delta v}{v} \approx \frac{\Delta \rho}{\rho} \approx 10^{-3}$), відкинемо його.

У результаті отримаємо:

$$\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta \rho}{\rho} = 0. \quad (10.32)$$

Рівняння Бернуллі для нашого випадку матиме вигляд:

$$\frac{(v - \Delta v)^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p - \Delta p}{\rho - \Delta \rho} = \frac{(v + \Delta v)^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p + \Delta p}{\rho + \Delta \rho}.$$

Розкривши дужки і звівши подібні члени, одержимо:

$$2v\Delta v = \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{p\Delta\rho - \rho\Delta p}{\rho^2 - \Delta\rho^2}.$$

Але $\Delta\rho \ll \rho$ і відповідно $\Delta\rho^2$ – мале, тоді

$$v\Delta v = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{p}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\rho} - \frac{\Delta p}{\rho} \right).$$

Однак $\Delta p = a^2 \Delta\rho$ і $p/\rho = a^2/\gamma$, тому

$$v\Delta v = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{a^2}{\gamma} \frac{\Delta\rho}{\rho} - a^2 \frac{\Delta\rho}{\rho} \right), \text{ і у результаті:}$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{v\Delta v}{a^2}. \quad (10.33)$$

Використавши рівняння (10.32) і (10.33), одержимо вираз, який пов'язує зміну швидкості потоку із зміною перерізу сопла:

$$\frac{\Delta S}{S} = -\frac{\Delta v}{v} \left(1 - \frac{v^2}{a^2} \right) = 0$$

або

$$\frac{\Delta v}{v} (1 - M^2) = -\frac{\Delta S}{S}. \quad (10.34)$$

З цього виразу випливає дуже важливий наслідок:

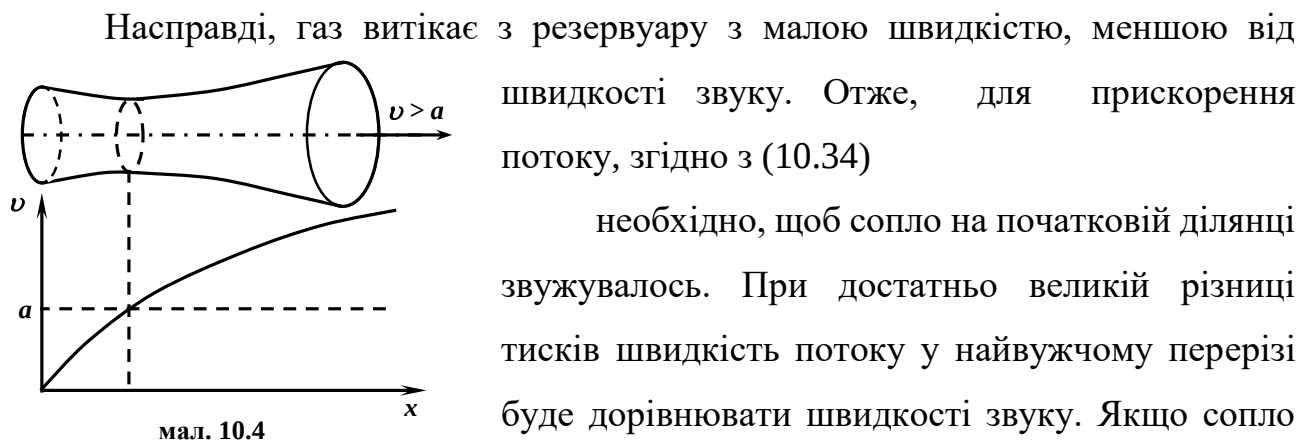
якщо $M < 1$, то знак Δv протилежний до знаку ΔS ;

якщо $M > 1$, то знак Δv співпадає із знаком ΔS .

Це означає, що швидкість дозвукового потоку зростає при звуженні сопла і зменшується при його розширенні. Навпаки, надзвуковий потік прискорюється при розширенні сопла і сповільнюється при його звуженні.

Максимальна швидкість у найвужчій ділянці сопла не перевищує швидкості звуку ($v = a$).

Сопло Лавалю. Для того, щоб із сопла витікав надзвуковий потік, необхідно, щоб воно було спеціальним чином профільоване.



Насправді, газ витікає з резервуару з малою швидкістю, меншою від швидкості звуку. Отже, для прискорення потоку, згідно з (10.34) необхідно, щоб сопло на початковій ділянці звужувалось. При достатньо великій різниці тисків швидкість потоку у найвужчому перерізі буде дорівнювати швидкості звуку. Якщо сопло далі розширюється, то потік буде продовжувати прискорюватися.

Сопло, що працює у цьому режимі, називають соплом Лавалю. Такі сопла застосовуються у парових і газових турбінах, у реактивних двигунах і ракетах.

10.2.4. Рух з надзвуковою швидкістю. Ударні хвилі

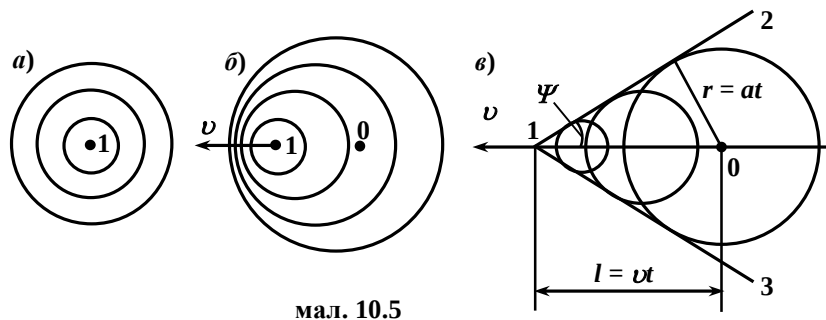
Перевищення звукової швидкості у газових середовищах призводить до ряду явищ, що мають значний вплив на рух літаків, ракет і артилерійських снарядів, лопаток парових і газових турбін.

Малі збурення тиску і густини поширюються у пружних середовищах у вигляді хвиль стиску та розрідження із звуковою швидкістю, при цьому процес є адіабатичним. Швидкість поширення звуку a у газах визначається формулою:

$$a = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}. \quad (10.35)$$

На мал. 10.5, *а* схематично показано поширення звуку в однорідному середовищі від нерухомого точкового джерела збурення. На мал. 10.5, *б* показано цей же процес, але при рухомому точковому джерелі звуку, коли число Маха $M = 1/2$ (джерело збурень, переміщуючись від 0 до 1, породжує сферичні звукові хвилі, які його обганяють).

Якщо точка рухається у повітрі зі швидкістю, більшою від швидкості звуку, то викликані нею збурення будуть відставати, залишаючись всередині так званого конуса збурень 1, 2, 3 (мал. 10.5, *в*).



мал. 10.5

Коли точка за час t переміститься з 0 в 1 на відстань $l = vt$, звукова хвиля пошириться на $r = at$. Отже,

$$\sin \Psi = \frac{r}{l} = \frac{at}{vt} = \frac{a}{v} = \frac{1}{M}.$$

При русі тіл скінченних розмірів з надзвуковими швидкостями у середовищі виникають так звані ударні хвилі, які можуть бути також збуджені потужними вибухами і електричними розрядами. У газах товщина фронту

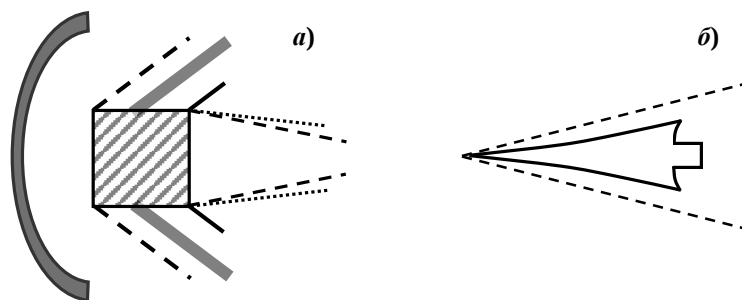
порядку довжини вільного пробігу молекул. На таких малих відстанях має місце стрибкоподібна зміна густини та інших параметрів.

Стрибок густини та інших параметрів можна розглядати як граничний випадок дуже великих градієнтів, коли товщина шару, в якому відбувається зміна, робиться надзвичайно малою.

Стрибки ущільнення розділяють на прямі і косі. Прямі стрибки виникають при зустрічі надзвукового потоку під кутом 90° з плоскими або заокругленими поверхнями; в інших випадках виникають косі стрибки.

На мал. 10.6, *а* представлена тіньова фотографія надзвукової течії біля прямого кругового циліндра, який рухається у повітрі у напрямі своєї осі. Суцільні темні смуги зображають стрибок ущільнення: виниклий перед циліндром плоский стрибок в міру відходу в сторону вироджується у косий.

Ударна хвиля, яка поширюється від боків циліндра, є наслідком вторинного стиску, що йде за розширенням потоку після обтікання тіла.



мал. 10.6

На мал. 10.6, *б* наведена картина надзвукового обтікання тонкого загостреного тіла.

Стрибок ущільнення поширюється з надзвуковою швидкістю, тим більшою, чим більша інтенсивність стрибка (підвищення тиску в ньому). При прямованні перепаду тисків до нуля швидкість переміщення стрибка прямує до швидкості звуку.

Швидкість ударної хвилі збігається із швидкістю тіла.

При надзвукових швидкостях на рух тіл істотно впливає зміна густини середовища, про що було сказано вище. Коефіцієнт опору C_x тіла з наближенням

до звукової швидкості зростає, а при $M = 1,2$ він набуває максимального значення і потім спадає.

Підвищений опір поблизу звукової швидкості називають звуковим бар'єром. Для пояснення його існування потрібно врахувати наступне. Рухаючись, тверде тіло створює певний тиск на зустрічне повітря і змушує його до обтікання. Цей імпульс тиску поширюється у різних напрямках зі швидкістю звуку.

Доки тіло має дозвукову швидкість, зустрічне повітря заздалегідь піддається дії імпульсу тиску, а отже, поступово збільшує свою швидкість і плавно обтікає тіло. При надзвуковій швидкості тіла імпульс тиску наче стікає назад, не виходячи за межі деякого конуса з вершиною в лобовій частині тіла. Зустрічне повітря піддається раптовій дії тіла, густина і тиск повітря дуже збільшуються.

Перед тілом утворюється смуга значного ущільнення – так звана ударна хвиля. Вона створює додатковий опір – хвильовий.



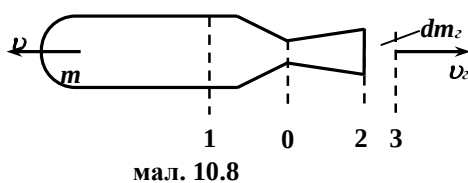
При надзвукових швидкостях найбільш досконалими є гостролобі форми тіл, бо перед ними виникають менш потужні ударні хвилі.

10.3. Реактивні двигуни

10.3.1. Принцип руху ракети

У реактивному двигуні паливо, змішуючись з окислювачем, згоряє і у результаті викиду продуктів згорання виникає реактивна сила.

На мал. 10.8 показано схему ракети, в якій у перерізі 1 відбувається



горіння, область 1 – 0 заповнена продуктами згорання (переріз 0 – критичний переріз), з вихідного отвору 2 сопла ракети газу викидаються у довкілля.

Розглянемо рух ракети у просторі без врахування дії зовнішніх сил: сили тяжіння і сили опору середовища. Нехай у деякий момент часу маса ракети m , а

швидкість $\vec{v}$. Через деякий проміжок часу dt з ракети буде викинуто масу газу m_2 з швидкістю $\vec{v}_r$ (маса викинутого газу перебуває між перерізами 2 – 3). Швидкості $\vec{v}$ і $\vec{v}_r$ визначають відносно зір або Землі. Використаємо закон збереження імпульсу для системи ракета – викинуті газу:

$$dm\vec{v} + \vec{v}_r dm_2 = 0. \quad (10.36)$$

Оскільки $dm\vec{v} = m d\vec{v} + \vec{v} dm$ і $dm_2 = -dm$, то

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = (\vec{v}_r - \vec{v}) \frac{dm}{dt}. \quad (10.37)$$

Ввівши швидкість руху газів відносно ракети $\vec{w}_0 = \vec{v}_r - \vec{v}$, запишемо:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{w}_0 \frac{dm}{dt}. \quad (10.38)$$

Це і є основне рівняння руху тіла, маса якого змінюється, одержане І.В. Мещерським у 1897 році.

При роботі двигуна маса ракети зменшується: $\frac{dm}{dt} < 0$, тому $\vec{w}_0$ і $\frac{d\vec{v}}{dt}$ направлені у протилежні сторони. Таким чином, рівняння (10.38) у скалярній формі записується так:

$$m \frac{dv}{dt} = -w_0 \frac{dm}{dt}. \quad (10.39)$$

Величина w_0 залежить від природи палива і режиму його горіння. Режим роботи двигуна можна підібрати таким, щоб $w_0 = const$.

Помноживши (10.39) на dt і поділивши його на m , одержимо:

$$dv = -w_0 d \ln m. \quad (10.40)$$

Після інтегрування (10.40) з використанням умов, що $w_0 = const$ і $v(t=0) = v_0$, $m(t=0) = M$, знаходимо:

$$v = w_0 \ln \frac{M}{m} + v_0. \quad (10.41)$$

Це одна з основних формул реактивного руху, яка була отримана К.Е. Цюлковським у 1903 році. З неї бачимо, що швидкість ракети збільшується при згорянні палива і буде максимальною, коли витратиться усе паливо.

Масу палива позначимо через m_6 , масу двигуна разом з корпусом ракети через m_0 , корисну масу – через m_k . Тоді швидкість ракети у кінці горіння буде

$$v_0 \ln \frac{m_6 + m_0 + m_k}{m_0 + m_k} + v_{0max}$$

або

$$v_0 \ln(1 + z)_{0_{max}}, \quad (10.42)$$

де $z = \frac{m_g}{m_0 + m_k}$ називається числом Ціолковського.

Якщо $v_0 = 0$, то

$$v_0 \ln(1 + z_0)_{max}. \quad (10.43)$$

З (10.43) виходить, що v_{max} збільшується із збільшенням швидкості викидання газів із сопла реактивного двигуна і числа Ціолковського.

У сучасних конструкціях ракет число z досягає 9 – 10, а для хімічного палива w_0 може досягати 3500 – 4000 м/с.

Формулу Ціолковського використовують для наближеної оцінки стартової максимальної швидкості ракет, оскільки вона не враховує роботу, затрачену на подолання сили тяжіння і опору середовища.

У формулі (10.39) $\frac{d\vec{v}}{dt}$ – прискорення ракети, $\frac{dm}{dt} = \dot{m}_g$ – витрата палива за одиницю часу. Відповідно силу тяги (10.39) можна подати через витрату палива:

$$F = -w_0 \dot{m}_g = -w_0 \frac{dm}{dt}. \quad (10.44)$$

Сила тяги ракети досягає значень 10^7 Н і більше при витраті палива в декілька сотень кілограмів за секунду.

10.3.2. Елементарна термодинаміка ракетного двигуна

Повернемося до схеми ракети, показаної на мал. 10.8. У перерізі 1 в результаті горіння палива утворюються гази, температура яких T_1 , які викидаються з сопла ракети з відносною швидкістю w_0 і температурою T_2 .

Для опису руху газів у ракетному двигуні використаємо закон збереження енергії без врахування дії поля зовнішніх сил (10.15):

$$dQ + da = d\left(U + pV + \frac{mv^2}{2}\right). \quad (10.45)$$

Припустимо, що стінки корпусу ракети є адіабатичні, тоді $dQ + da = 0$ і

$$U + pV + \frac{mv^2}{2} = const. \quad (10.46)$$

Вважаючи, що продукти горіння є ідеальними газами з середньою молярною масою μ і сталою теплоємністю C_p , можна записати:

$$U + pV = \frac{m}{\mu} C_p T. \quad (10.47)$$

Тоді рівняння (10.46) перепишеться так:

$$\frac{1}{\mu} C_p T + \frac{v^2}{2} = \text{const}. \quad (10.48)$$

Використаємо те, що для перерізу **1** виконуються умови $T = T_1$, $v = 0$, а для перерізу **2** – $T = T_2$, $v = w_0$. Тоді

$$\frac{1}{\mu} C_p T_1 = \frac{1}{\mu} C_p T_2 + \frac{w_0^2}{2} \quad (10.49)$$

і

$$\frac{w_0^2}{2} = \frac{1}{\mu} C_p T_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right). \quad (10.50)$$

Вираз, що стоїть у правій частині (10.50) у дужках, є тепловим коефіцієнтом корисної дії (ККД):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (10.51)$$

Тоді

$$\frac{w_0^2}{2} = \frac{1}{\mu} C_p T_1 \eta. \quad (10.52)$$

Величину $\frac{w_0^2}{2}$ називають питомою механічною енергією газу, $\frac{1}{\mu} C_p T_1$ – питома ентальпія, яка є мірою енергії теплового руху молекул.

Згідно з (10.52), лише частина енергії теплового руху при роботі двигуна може бути перетворена в енергію направленого руху, при цьому частка перетвореної енергії визначається ККД ідеального теплового двигуна.

Враховавши, що $C_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$, отримаємо:

$$w_0 = \sqrt{\frac{2R\gamma}{\gamma-1} \frac{\eta}{\mu} T_1}. \quad (10.53)$$

Для ракет із звичайними паливними сумішами (органічне паливо і рідкий кисень) $\mu = 30$ (суміш вуглекислого газу з паром води), $T_1 = 3000 \text{ K}$, $\sqrt{\frac{2R\gamma}{\gamma-1}} \eta_1 \approx 250$ (у системі СІ), що дає змогу оцінити відносну швидкість витікання газів (10.53): $w_0 = 250 \sqrt{\frac{3000}{30}} \approx 2500 \text{ м/с}$. Для порівняння обчислимо швидкість звуку

у газі при 3000 K і $\gamma = 1,2$ (багатоатомні гази): $a_0 = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}} \approx \sqrt{1,2 \frac{8314 \cdot 3000}{30}} \approx 1000\text{ м/с}$.

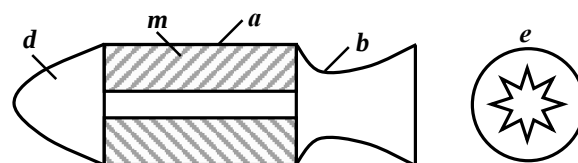
Отже, швидкість витікання газів із сопла ракети більша за швидкість звуку.

Розрахунок швидкості витікання газів з ракети (10.52) ґрунтується на припущенні про адіабатичність корпусу ракети і ідеальних властивостях газового середовища. У реальних умовах ці наближення не виконуються. Тому розрахунок швидкості газів на основі (10.52) є першим наближенням до дійсності. Подальші уточнення розрахункових формул пов'язані з внесенням ряду поправок, які враховують реальні умови згоряння палива і руху газового середовища.

10.3.3. Схеми ракетних двигунів

Робота реактивних і ракетних двигунів ґрунтується на одному принципі, але між ними є суттєва різниця: перші для горіння одержують кисень з атмосферного повітря, а другі для цього мають спеціальні окислювачі. Через це ракетні двигуни можуть працювати у порожнечі і є єдиними двигунами, за допомогою яких можна здійснювати політ за межі атмосфери Землі.

Ракетні двигуни з хімічним джерелом енергії поділяють на двигуни з твердим паливом (РДТП) і рідинні ракетні двигуни (РРД).

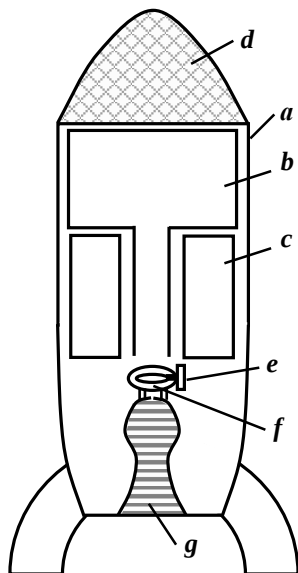


мал. 10.9

Схема конструкції РДТП показана на мал. 10.9. Ракета складається з корпусу **a**, ракетного сопла **b**, палива **m** і корисного вантажу чи бойової частини **d**.

Паливом служать пресовані або литі порохові заряди різної форми. Основна вимога до ракет такого типу – рівномірне згоряння палива без перегріву корпусу. Температура всередині камери РДТП досягає $2000 - 3000\text{ K}$, а тиск – до 200 атм .

До переваг РДТП належать нескладність їх експлуатації і можливість тривалого зберігання ракет у стані їх готовності до запуску. Недоліки РДТП: труднощі регулювання процесу горіння, залежність швидкості горіння від початкової температури палива.



мал. 10.10

Ракетні двигуни на твердому паливі застосовуються на ракетах, починаючи від малих ракетних снарядів до великих космічних систем.

Рідинні ракети (мал. 10.10) мають складнішу будову, ніж ракети на твердому паливі. Їх основні частини такі: корпус ракети **a**, корисний вантаж **d**, баки з паливом **b**, баки з окислювачем **c**, турбонасосний агрегат (**e**, **f**), камера згоряння (двигун) **g**, що закінчується соплом спеціальної форми.

Як паливо застосовують органічні рідини, наприклад, етиловий спирт, нафту (керосин) та інші.

Окислювачем служить рідкий кисень, точка кипіння якого (-183°C) вимагає детальної термоізоляції стінок баку. Турбонасосний агрегат складається з газової турбіни і під'єднаних до неї насосів. Газ для турбіни одержують шляхом розкладання перекису водню.

При запуску ракети у камеру вприскують паливо і окислювач. Згоряння палива в ній відбувається при великих тисках і високій температурі (3000 – 4000 K).

Основним недоліком РРД є той факт, що їх потрібно заправляти окислювачем безпосередньо перед стартом (через великі втрати кисню внаслідок його випаровування). До основних переваг цього двигуна відносять можливість регулювання процесу горіння, а отже, й тяги ракети. РРД використовуються для запуску головним чином великих космічних ракет.

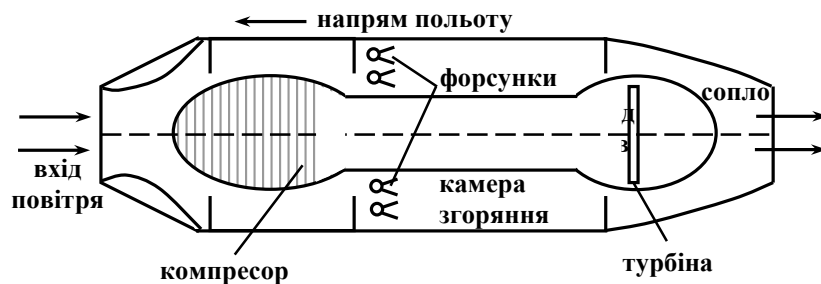
10.3.4. Схеми реактивних двигунів

Реактивні двигуни працюють за принципом одночасного приєднання і від'єднання частинок. Двигуни цього виду поділяють на два типи:

турбореактивні і прямоточні. Схема турбореактивного двигуна показана на мал. 10.11. У носовій частині розміщений компресор, який засмоктує і стискає повітря, що потім поступає (як окислювач) у камеру згоряння. Рідке паливо подається у камеру згоряння за допомогою спеціальних форсунок. Розжарені гази (продукти горіння і повітря), виходячи через сопло, обертають газову турбіну, яка забезпечує роботу компресора.

Реактивна сила двигуна є сумою двох складових:

$$\vec{F} = \vec{F}_{\text{вих.}} + \vec{F}_{\text{вхід.}},$$



мал. 10.11

де $\vec{F}_{\text{вих.}}$ – реактивна сила газів, що витікають з вихідного сопла, а $\vec{F}_{\text{вхід.}}$ – реактивна сила повітря, яке потрапляє у вхідне сопло. Ці сили мають протилежні напрями: сила $\vec{F}_{\text{вих.}}$ направлена у бік руху всієї конструкції.

Маси засмоктаного повітря і викинутих газів приблизно однакові, оскільки масою палива можна знехтувати порівняно з масою повітря. Відповідно, реактивна сила буде дорівнювати

$$F = (w_2 - w_1)\mu_0,$$

де μ_0 – маса повітря, яке потрапляє у двигун за 1 секунду.

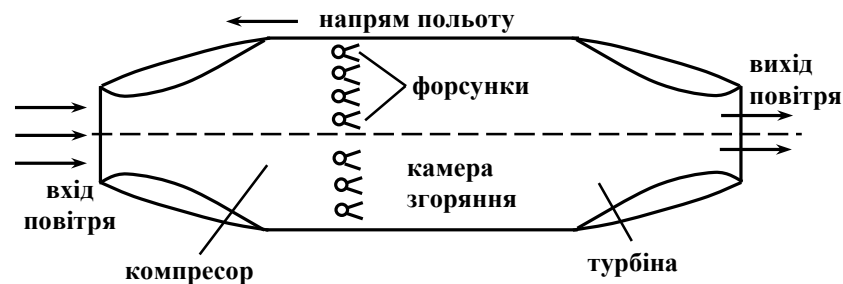
За таким самим принципом працюють водно-реактивні двигуни, якими оснащені деякі річкові судна.

Прямоточний повітряно-реактивний двигун не має компресора і газової турбіни (мал. 10.12).

Повітря засмоктується і стискається виключно внаслідок руху літака. Тому цей двигун, на відміну від турбореактивного, не створює тяги, коли літак нерухомий.

Прямоточні повітряно-реактивні двигуни застосовуються, як правило, на надзвукових літаках поряд з двигунами інших типів, необхідних для створення початкової швидкості.

Порівняно з ракетними повітряно-реактивні двигуни мають такі переваги: а) вони не потребують спеціального окислювача; б) реактивна сила в них створюється в основному за рахунок повітря, яке всмоктується через вхідне сопло, що забезпечує економію палива.



мал. 10.12

10.3.5. Багатоступеневі ракети

Якщо ракета перед запуском перебуває у стані спокою, то її максимальна швидкість після запуску визначається співвідношенням:

$$v_0 \ln(1 + z)_{\max}, \quad (10.54)$$

де $z = \frac{m_v}{m_0 + m_k}$ – число Ціолковського.

Число Ціолковського z обмежене: при збільшенні маси палива m_v виникає потреба збільшувати масу двигуна і корпусу ракети m_d . В одноступеневих ракетах з малим корисним вантажем m_k число z досягає 9 і кращі реактивні двигуни на хімічному паливі дають змогу одержати швидкість w_0 газів, що вилітають, до 4000 м/с. Відповідно, для одноступеневої ракети з малим корисним вантажем можна одержати швидкість $v_{\max} = 4000 \ln 10 \approx 9,2$ км/с.

Однак швидкість, необхідна для виходу космічного корабля зі сфери притягання Землі (друга космічна швидкість), дорівнює 11,2 км/с, тобто для міжпланетних польотів одержати потрібну швидкість за допомогою одноступеневих ракет неможна.

Для надання потрібних космічних швидкостей штучним супутникам і космічним кораблям використовують багатоступеневі ракети. Такі ракети складаються з декількох послідовно з'єднаних ступенів (не рахуючи корисного вантажу). Кожен ступінь є автономним блоком з власним паливом і двигуном. Коли все паливо згоряє, відповідний ступінь з усіма його механічними частинами відокремлюється від ракети, внаслідок чого маса, якій надається прискорення двигуном наступного ступеня, стає значно меншою.

Багатоступенева ракета після закінчення роботи першого ступеня має швидкість:

$$v_{01} \ln(1 + z_1)_{max}.$$

Після від'єднання першого ступеня і початку роботи другого ракета має початкову швидкість v_{1max} . Відповідно після закінчення роботи другого ступеня швидкість космічного корабля дорівнюватиме

$$v_{02} \ln(1 + z_2)_{1max2max}.$$

У загальному випадку кінцева швидкість ракети з n ступенями визначається сумою:

$$v_{01} \ln(1 + z_1)_{02} \ln(1 + z_2)_{0n} \ln(1 + z_n)_{max}, \quad (10.55)$$

де w_{0n} і z_n – швидкість витікання газів і число Ціолковського для ракети з останнім її ступенем.

Часто у космічних системах використовують три- та чотиріступінчаті ракети. Дуже велике число ступенів ускладнює конструкцію і робить її ненадійною. Перший космічний корабель “Восток”, на якому Ю.О. Гагарін у 1961 році облетів Землю, мав триступеневий рідинний двигун: загальна висота ракети складала 38 м з діаметром основи, більшим, ніж 10 м.

Питання для самоконтролю

1. Що вивчає газодинаміка?
2. Як обчислюється робота переміщення у рухомих середовищах?
3. Що називається витратою рідини або газу?
4. Запишіть рівняння неперервності струмини та поясніть його.

5. Яку величину називають субтеплотою?
6. Запишіть закон збереження енергії для потоків газів і рідин.
7. Що розуміють під величиною узагальненої енергії елементарного об'єму?
Запишіть її формулу.
8. Запишіть рівняння Бернуллі для потоку ідеального газу. Поясніть його.
9. Як обчислити швидкість витікання газів із сопла (малого отвору)?
10. Що називають числом Маха? Для чого його використовують?
11. Намалюйте схематично сопло Лавалю. Поясніть його властивість.
12. Поясніть особливості руху з надзвуковими швидкостями.
13. Які двигуни називають реактивними? Поясніть принцип руху ракет.
14. Намалюйте схему та поясніть принцип дії ракетного двигуна з твердим паливом.
15. Намалюйте схему та поясніть принцип дії рідинного ракетного двигуна.
16. Намалюйте схему та поясніть принцип дії турбореактивного двигуна.
17. Намалюйте схему та поясніть принцип дії прямоточного повітряно-реактивного двигуна.
18. Коли використовують багатоступеневі ракети? Який їх принцип дії?

ЛІТЕРАТУРА

1. Блашків В. С. Молекулярна фізика та термодинаміка. Тексти лекцій / В. С. Блашків, О. В. Кузик, Д. Д. Шуптар. Дрогобич : РВВ ДДПУ імені Івана Франка, 2010. 278 с.
2. Булавін Л. А. Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика: підр. / за заг. ред. Л.А. Булавіна. Київ : Знання, 2006. 567 с.
3. Бушок Г. Ф. Курс фізики. Кн. 1. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка / Г. Ф. Бушок, Є. Ф. Венгер. Київ : Вища школа, 2002. 375 с.
4. Бушок Г. Ф. Курс фізики. Ч. 1. Механіка, молекулярна фізика, термодинаміка, електрика і магнетизм. Ф. Бушок, Г. Ф. Півень. Київ : Вища школа, 1969. 428 с.
5. Гадзаман І. В. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з курсу “Молекулярна фізика та основи термодинаміки” / І. В. Гадзаман, Р. М. Пелешак, Ю. О. Угрин, П. Г. Сидорчук, В. С. Штим. Дрогобич : РВВ ДДПУ, 2005. 152 с.
6. Гаркуша І. П. Загальний курс фізики. Збірник задач. Київ : Техніка, 2003. 560 с.
7. Дущенко В. П., Кучерук І. М. Загальна фізика. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка. Київ : Вища школа, 1993. 540 с.
8. Жихарєв В. М. Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовини: навч.-метод. матер. до курсу лекцій / рекомендовано МОН України, Держ. вищ. навч. закл. “Ужгородський нац. ун-т” та ін. Ужгород, 2017. 104 с.
9. Кучерук І. М. Загальний курс фізики у трьох томах. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка : навчальний посібник / за ред. Кучерука І. М. Київ : Техніка, 2007. 534 с.

10. Цмоць В. М. Молекулярна фізика : навчальний посібник для студентів педагогічних вузів / В. М. Цмоць. Дрогобич : Коло, 2005. – 358 с.
11. Яворський Б. М. Курс фізики / Б. М. Яворський, А. А. Детлаф, Л. В. Милковська. Київ : Вища школа, 1978. 468 с.
12. Богацька І. Г., Головка Д. Б. Загальні основи фізики. Кн. 1. Механіка. Термодинаміка та молекулярна фізика. Київ : Либідь, 1998. 192 с.
13. Головка Д. Б., Ментковський Ю. Л. . Загальні основи фізики: Термодинаміка, молекулярна фізика. Київ : Либідь, 1993. 112 с.
14. Нечволод М. К. Курс фізики. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка : навчальний посібник / М. К. Нечволод, М. М. Голоденко, А. Ф. Прун. Київ : Просвіта, 2001. 228 с.
15. Нечволод М. К. Курс фізики. Запитання і задачі : навчальний посібник / М. К. Нечволод, М. М. Голоденко, А. Ф. Прун. Київ : Просвіта, 2001. – 232 с.

Електронне навчально-методичне видання

Вірослав Блашків, Олеся Даньків,

Олег Кузик, Дионізій Шуптар

Загальна фізика

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА ТА ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Тексти лекцій

**Дрогобицький державний педагогічний університет
імені Івана Франка**

Редактор
Ірина Невмержицька

Технічний редактор
Ірина Артимко

Здано до набору 13.03.2025 р. Формат 60х90/16. Гарнітура Times. Ум. друк.
арк. 17,35. Зам. 13.

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка.
(Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру
видавців, виготівників та розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5140 від
01.07.2016 р.). 82100, Дрогобич, вул. Івана Франка, 24, к. 203.