

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
Фізичний факультет
Кафедра оптики**

**Методичні вказівки
та конспект лекцій**

**з навчальної дисципліни
ЗАГАЛЬНА ФІЗИКА**

**для студентів спеціальності 014 – Середня освіта
(предметна спеціальність 014.07 «Середня освіта. Географія»)**

Частина 2

Ужгород 2021

Методичні вказівки призначені для студентів I курсу спеціальності 014.07 «Сердня освіта. Географія», що навчаються в ДВНЗ «УжНУ».

Укладач: Шароді Ірина Степанівна - доцент, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри оптики.

Схвалено науково-методичною комісією фізичного факультету
Протокол № 11 від 29 червня 2021 р.
Голова науково-методичної комісії _____ Карбованець М.І.

© Шароді І.С., 2021 р.
© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2021 р.

Вступ

Метою цих методичних вказівок є надання допомоги студентам спеціальності 014.07 в оволодінні знаннями з фізики, передбачених навчальним планом.

Для вивчення теоретичного курсу фізики необхідно керуватися робочою навчальною програмою, наведеною в даному посібнику. При цьому слід пам'ятати, що обсягу інформації, викладеного під час лекційних занять, не завжди достатньо для отримання належного обсягу знань. Тому варто приділити увагу самостійній роботі з підручниками, рекомендованими викладачем. Перелік цих підручників наведений у кінці даного посібника. Лекційні ж заняття покликані лише окреслити основне коло понять, явищ та законів, які необхідно вивчити в межах даної дисципліни, і дати основні напрямки для самостійної роботи.

Для вивчення курсу фізики та успішного атестування за результатами його вивчення необхідно виконати такі головні умови:

1. Відвідувати всі передбачені розкладом заняття.
2. Під час лекційних занять виконувати конспектування лекційного матеріалу, під час практичних занять – намагатися самостійно розв'язати задачі, що розглядаються, а після занять виконувати аналіз навчального матеріалу з використанням навчальних посібників.
3. Виконати самостійну роботу м варіантом (наведено в даному посібнику).
4. Під час самостійного вивчення навчального матеріалу за підручниками керуватися робочою навчальною програмою з фізики, представленою в даному посібнику.
5. При потребі використовувати можливості консультування з викладачем з тих питань, вивчення яких викликає найбільші труднощі.
6. Перед здачею підсумкового контролю (модульний контроль, залік), переконатися, що здані та захищені всі лабораторні роботи циклу, виконано практичні завдання та пред'явлено викладачу зошит з самостійної роботи для зарахування всіх активностей в підсумковий бал.
7. Під час підготовки до заліку/іспиту з фізики необхідно знати, що до переліку теоретичних питань в екзаменаційних білетах включено всі питання робочої навчальної програми.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Змістовий модуль 2

Розділ II. МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА та ТЕРМОДИНАМІКА.

Тема 10. Введення: молекулярно-кінетична теорія.

Молекули, атоми, атомна одиниця маси. Моль і число Авогадро. Агрегатні стани речовини. Тепловий рух молекул. Параметри термодинамічного стану. Ідеальний газ. Тиск, обсяг. Рівняння стану. Рівноважний і нерівноважний стани.

Температура. Експериментальні газові закони (закони ідеальних газів). Рівняння Менделєєва-Клапейрона. Ступені свободи.

Тема 11. Перше начало термодинаміки.

Термодинамічні процеси.

Внутрішня енергія. Робота і теплота; перший початок термодинаміки.

Теплоємність. Теплові машини.

Теплоємність ідеального газу; закон Джоуля; фізичний зміст універсальної газової сталої; формула Майєра; ентальпія термодинамічної системи. Молекулярно-кінетичний зміст теплоємності C_V ; теплоємності одноатомних і багатоатомних газів.

Адіабатичний процес. Політропний процес. Конвертовані та незворотні термодинамічні процеси. Теплові машини. Цикл Карно. Наведена теплота; теорема Клаузіуса для конвертованого і незворотного кругових процесів.

Тема 12. Ентропія. Друге начало термодинаміки.

Ентропія. Друге начало термодинаміки.

Статистичний зміст ентропії. Ентропія в оборотних і необоротних адіабатичних процесах. Закон зростання ентропії. Межі застосування другого начала термодинаміки, "Теплова смерть" Всесвіту. Термодинамічні потенціали. Третє начало термодинаміки (Теорема Нернста).

Статистична фізика (молекулярно-кінетична теорія).

Розподіл молекул ідеального газу за швидкостями при тепловому русі в замкнутій системі (розподіл Максвелла). Середня, середньоквадратична і найбільш імовірна швидкості молекул, і їх зв'язок з температурою. Експериментальні перевірки розподілу Максвелла.

Розподіл частинок за обсягом в замкнутій системі і в силовому полі. Барометрична формула.

Розподіл частинок за енергіями (розподіл Больцмана).

Тема 13. Фізична кінетика в ідеальному газі (явища переносу).

Явища переносу; довжина вільного пробігу. Теплопровідність. Внутрішнє тертя (в'язкість). Дифузія. Загальне рівняння для явища переносу в ідеальному газі. Дифузія в ідеальному газі. Внутрішнє тертя в ідеальному газі. Теплопровідність ідеального газу.

Вакуум; ультрарозріджені гази. Ефузія розрідженого газу. Число Кнудсена.

Реальні гази.

Реальні гази. Рівняння Ван дер--Ваальса. Ізотерми Ван дер--Ваальса. Критичний стан газу. Внутрішня енергія реального газу. Розширення реального газу в вакуум в адіабатичних умовах.

Ефект Джоуля-Томсона. Скраплення газів. Закон Дальтона для реальних газів.

Тема 14. Рідкий стан речовини.

Загальні властивості і будова рідин; тепловий рух і явища переносу в рідинах. Внутрішнє тертя.

Поверхневі властивості рідин. Явища на межі рідини і твердого тіла. Капілярні явища.

Тверді тіла.

Тверді тіла. Аморфні тіла. Полі- і монокристали. Типи кристалічних ґраток. Дефекти в кристалах. Механічні властивості твердих тіл. Геотермічна розвідка.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Тема 10. Введення: молекулярно-кінетична теорія.

Молекули, атоми, атомна одиниця маси. Моль і число Авогадро. Агрегатні стани речовини. Тепловий рух молекул. Параметри термодинамічного стану. Ідеальний газ. Тиск, обсяг. Рівняння стану. Рівноважний і нерівноважний стани.

Температура. Експериментальні газові закони (закони ідеальних газів). Рівняння Менделєєва-Клапейрона. Ступені свободи.

1. Ідеальний газ. Параметри стану ідеального газу

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 поведуться як абсолютно пружні кульки дуже малих розмірів.

Газ, що має такі властивості, як і сукупність незв'язаних матеріальних точок, 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 $N/m^2 = Pa$. Часто використовують і позасистемні одиниці тиску: 1 атм (нормальна атмосфера) = $1,013 \cdot 10^5 Pa$; $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 Pa$. 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 ($^{\circ}\text{C}$) має вигляд: $T = 273,15 + t$; $T = 0 \text{ K}$ (нуль Кельвінів) = $-273,15^{\circ}\text{C}$.

Кількість речовини (ν). Кількість атомів або молекул у макроскопічних тілах дуже велика. Тому кількість атомів у даному тілі прийнято порівнювати з числом атомів у $0,012 \text{ кг}$ 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 $0,012 \text{ кг}$ 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 ХІХ ст.). $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

1.2. Основні уявлення молекулярно-кінетичної теорії газів

Відомо, що строгий науковий розвиток молекулярної теорії почався приблизно з другої половини ХІХ ст. 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 ХХ ст. 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 оточує ядро.

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 тотожності 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 $1000 - 3000 \text{ K}$ 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.

2. Дослідні газові закони. Рівняння стану ідеального газу

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:

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

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

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

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 пояснив Д.І. Менделєєв (1875): маси молекул різних газів неоднакові.

Згідно з 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

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

Отже, для одного моля газу рівняння Менделєєва-Клапейрона записується 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) переписеться так:

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

Рівняння (1.8) має назву рівняння стану для довільної маси газу, яке ще називається *рівнянням Менделєєва-Клапейрона*.

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, молекули “не знають” про існування інших молекул.

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 однакових 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 Менделєєва-Клапейрона. 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 (рис. 1.1). Величина цієї роботи буде:

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

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

Тому $A = p\Delta V$.

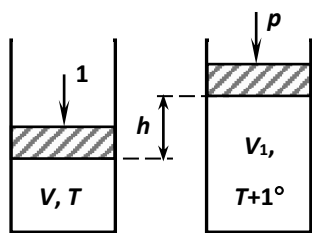


рис. 1.1

Записавши для початкового і кінцевого станів газу рівняння Менделєєва-Клапейрона, 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 ($R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$).

3. Основне рівняння кінетичної теорії газів

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

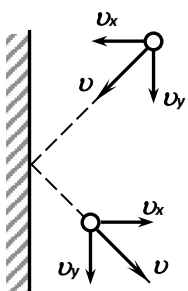
Властивість газу чинити тиск на стінки посудини, у якій він перебуває – одна з основних властивостей газу. Тому тиск є одним з головних параметрів стану газу.

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 (рис.1.2). Лише перша складова швидкості при ударі об стінку може змінюватися. Зміна імпульсу молекули при співударі зі стінкою дорівнює: $-2m v_x$.

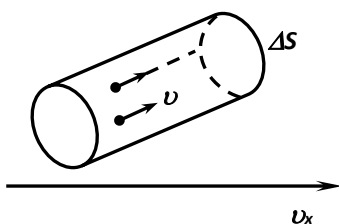
Нехай тепер на площадку ΔS стінки за одиницю часу потрапляє N молекул, складові швидкості яких перпендикулярні до ΔS , і дорівнюють v_x .

Тоді загальна зміна імпульсу всіх цих молекул за одиницю часу дорівнює $-2m v_x \cdot N$ і дорівнює взятій з протилежним знаком величині сили,

що діє на площадку:

$$F = 2m v_x N. \quad (1.16)$$

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:

$$3p = m n \bar{v}^2, \text{ або}$$

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

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 досліду.

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 $\overline{v^2}$, яка входить у формулу (1.23), відрізняється від квадрата середнього значення швидкості \overline{v}^2 . Якщо $\sqrt{\overline{v^2}} = \overline{v}$, то $\sqrt{\overline{v^2}} \neq \overline{v}$.

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 ці 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 гази 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:

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

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 танучий лід (градус Цельсія). Користуються також градусом Реомюра і градусом Фаренгейта. Перший градус дорівнює $1/80$, а другий – $1/180$ того ж самого 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 Менделєєва-Клапейрона $pV = RT$. Отже, $N_A \theta = RT$ або

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

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:

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

Вище вже було сказано, що при температурах порядку $1000 - 3000 \text{ К}$ 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 $13,56 \text{ eV}$. 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:

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

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:

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

Порівнявши цей вираз з рівнянням Менделєєва-Клапейрона

$$pV = RT,$$

одержуємо вираз для середньої кінетичної енергії молекул:

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

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 кожну з них припадає енергія $\frac{1}{2}kT$.

Використавши рівність (1.26), рівняння (1.25) переписується 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.

Тема 11. Перше начало термодинаміки.

Термодинамічні процеси.

Внутрішня енергія. Робота і теплота; перший початок термодинаміки.

Теплоємність. Теплові машини.

Теплоємність ідеального газу; закон Джоуля; фізичний зміст універсальної газової сталої; формула Майєра; ентальпія термодинамічної системи. Молекулярно-кінетичний зміст теплоємності C_V ; теплоємності одноатомних і багатоатомних газів.

Адіабатичний процес. Політропний процес. Конвертовані та незворотні термодинамічні процеси. Теплові машини. Цикл Карно. Наведена теплота; теорема Клаузіуса для конвертованого і незворотного кругових процесів.

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

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.

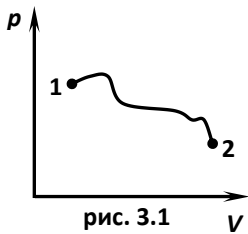
Макроскопічна (класична) механіка враховує не всі рухи та силові взаємодії. З її поля зору випадає внутрішній рух атомів та молекул, а також сили взаємодії між ними.

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.



Якщо по координатних осях відкласти значення двох довільних параметрів (рис. 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 з неперервно йдучих одним за одним станів рівноваги. 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.

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 – обертовий 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.

З (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 даного процесу.

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 тіла.

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

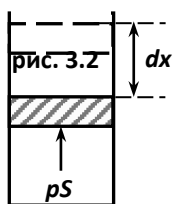
Енергія, передана тілу оточуючим середовищем у результаті теплообміну, називається кількістю теплоти.

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.

1.4. Макроскопічна робота

Розглянемо газ, що перебуває у циліндрі під поршнем (рис. 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 .



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

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

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 (рис. 3.3).

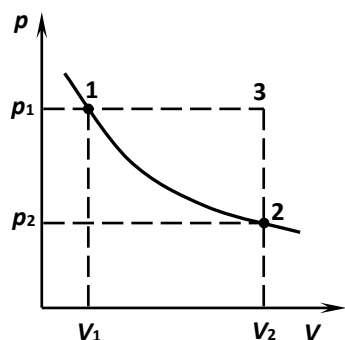


рис. 3.3

Графічно процес розширення на площині Vp описується гіперболою $pV = RT = const$.

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.

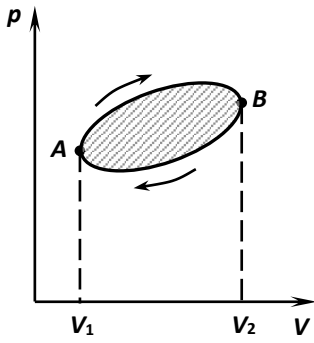


рис. 3.4

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

Такий процес, якщо він квазірівноважний, на діаграмі pV зображається 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.

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 той 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:

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

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).

Слід наголосити на ще одній особливості рівняння (3.8): dU є повним диференціалом внутрішньої енергії досліджуваного тіла, величини δQ та δA є 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 $A = p(V_2 - V_1) = \Delta pV$, 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 цих 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:

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

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

3. Теплоємність ідеальних газів

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 теплоємністю. А теплоємність, віднесена до одного моля речовини, називається молярною теплоємністю. 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 Менделєєва-Клапейрона 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 виконає один моль ідеального газу при нагріванні його на 1 Кельвін при постійному тиску.

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:

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

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:

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

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 двохатомної молекули $i = 5$:

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

тоді:

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

У випадку трьохатомної молекули $i = 6$:

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

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 двохатомних газів величина C_V неперервно змінюється із зміною температури, переважно плавно, а при деяких температурах досить різко і на значну величину.

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 двохатомного 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 (рис. 3.5).

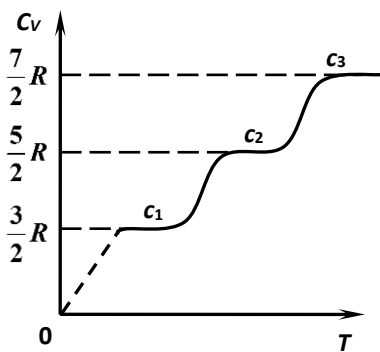


рис. 3.5

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 поводять 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 неперервно. 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. Неперервно може змінюватися тільки енергія поступального руху молекул.

Збудження обертального та коливального рухів залежить від величини середньої енергії молекул W , а отже, від температури. Якщо температура настільки низька, що середня енергія молекул значно менша від кванта збудження обертального руху ($\bar{W} \ll E_{об}$), 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 ,

рис. 3.5). При значно вищих температурах усе більше атомів молекул здійснюють коливальні рухи і теплоємність газу зростає (ділянка c_3).

4. Ізопроцеси. Робота, виконувана газом в ізопроцесах

4.1. Ізохоричний процес ($V = const$)

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

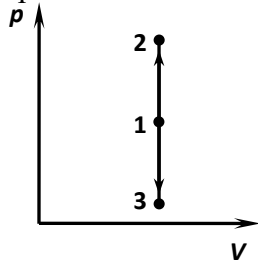


рис. 3.6

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

Запишемо перше начало для ізохоричного процесу:

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

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

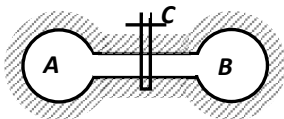
$$\delta Q = dU = C_V dT. \quad (3.31)$$

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 рис. 3.7.



мал. 3.7

У посудині A перебуває розріджений газ, близький за своїми властивостями до ідеального, при температурі T . У посудині B створено вакуум. Обидві посудини і трубка, що їх з'єднує, теплоізоляовані 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 адиабатному 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 $U \neq f(V)$ – внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму.

4.2. Ізобаричний процес ($p = const$)

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

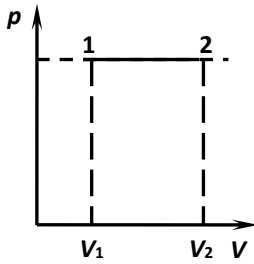


рис. 3.8

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

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:

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

4.3. Ізотермічний процес ($T = const$)

На pV -діаграмі ізотермічний процес зображається гіперболою (рис. 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 ($dT = 0$).

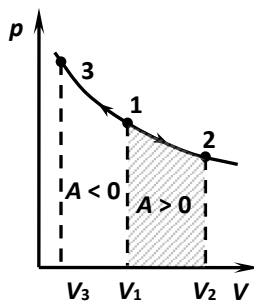


рис. 3.9

Перше начало термодинаміки у цьому випадку записується так:

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

Обчислимо роботу, яку виконує ідеальний газ в ізотермічному процесі:

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

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 ($V_2 > V_1$) додатня (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 додатню 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 ($T = const$).

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:

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

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 газу $\delta A = -dU$. Якщо ж газ адіабатно стискати ($dV < 0$), то він нагрівається. При цьому виконана над системою робота цілком 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 Менделєєва-Клапейрона для одного моля газу:

$$C_V dT + pdV = 0 \quad (3.42)$$

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

Продиференціюємо (3.43) і знайдемо dT :

$$pdV + Vdp = RdT, \text{ . } dT = \frac{pdV + Vdp}{R} = \frac{pdV + Vdp}{C_p - C_V}. \quad (3.44)$$

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

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

Проінтегрувавши (3.45), маємо:

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

Або

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

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

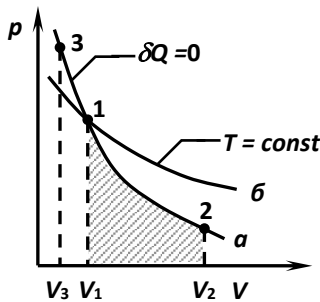


рис. 3.10

На рис. 3.10 кривою a показано адіабату ($pV^\gamma = const$). Ділянка 1–3 відповідає адіабатному стиску. З малюнка видно, що адіабата 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 й в результаті підвищення його температури. А при адіабатному розширенні газу його температура знижується, тому тиск газу зменшується більше, ніж при ізотермічному розширенні (коли $T = const$).

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

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

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 Менделєєва-Клапейрона і запишемо рівняння адиабати в координатах (TV) і координатах (pT) :

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad pV = RT, \quad p = \frac{RT}{V}, \quad \text{тоді}$$

$$\frac{RT}{V} V^\gamma = \text{const} \quad \text{або} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (3.50)$$

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad V = \frac{RT}{p}. \quad \text{Тоді}$$

$$p \left(\frac{RT}{p} \right)^\gamma = \text{const} \quad \text{або} \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{const}. \quad (3.51)$$

4.5. Політропний процес

Розглянуті вище ізотермічний і адиабатний 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) адиабатний 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 $V_1 = V_2 = \text{const}$).

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 тепла 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 газу, 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 газу, потрібно затратити значну роботу.

Наведені приклади свідчать про важливу особливість процесів, які відбуваються у молекулярних системах – про їх необоротність. Цим молекулярні процеси відрізняються від суто механічних, для яких 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*.

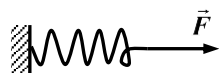


рис. 3.11

Розглянемо приклад необоротного процесу. Нехай пружина, один кінець якої закріплено, деформується (розтягується) силою F , прикладеною до другого кінця (рис. 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.

Необоротність 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 необоротних процесів належить і розширення газу в порожнечу, незрівноважене зовнішніми силами. Необоротними 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 слід розтягувати пружину так повільно, щоб деформація встигла передаватися по всій довжині пружини і була завжди й в усіх точках однаковою. 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.

5.1. Колові процеси

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

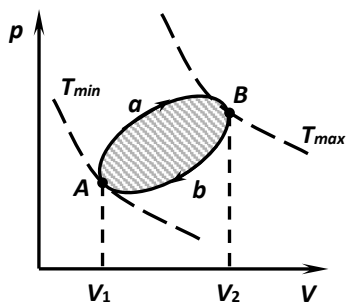


рис. 4.1

На pV - і pT -діаграмах колові процеси зображаються у вигляді замкнених кривих, оскільки на будь-якій діаграмі два тотожних стани зазначаються однією і тією ж точкою на площині (рис. 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 $AaBbA$ (рис. 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:

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

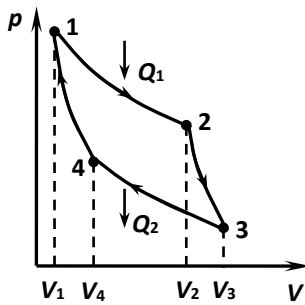
оскільки внутрішня енергія є функцією стану і $dU = 0$.

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.

5.2. Цикл Карно

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.



мал. 4.2

Сформулюємо принцип В.Томсона: неможливо здійснити циклічний процес, єдиним результатом якого було б перетворення в 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 (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 таким чином 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 слід 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 нагрілось до температури T_1 нагрівника (крива 4–1). При адіабатному стисканні робоче тіло нагрівається у результаті виконання зовнішньої роботи, яка виконується 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:

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

$$T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1}. \quad (4.7)$$

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 (рис. 4.3).

Такий цикл Карно починається з того, що робоче тіло, яке перебуває в стані 1, адиабатно 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 адиабати 3–4 та ізотерми 4–1 робоче тіло стискається, а робота стискання виконується над робочим тілом зовнішнім джерелом енергії.

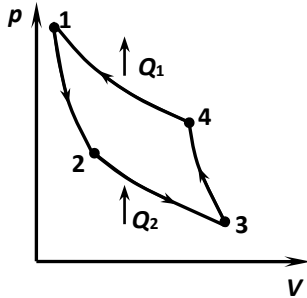


рис. 4.3

З рис. 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 в 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 коефіцієнт 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 у роботу, якщо всі тіла системи мають однакову температуру, тобто перебувають в 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 ж 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 .

На рис. 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:

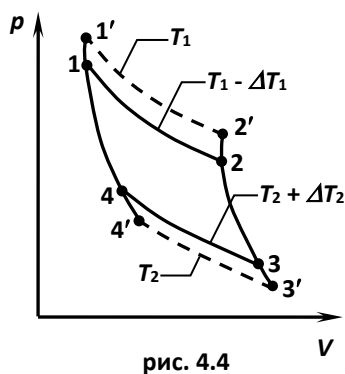


рис. 4.4

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

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

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.

ПИТАННЯ 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.
24. Який процес називається коловим?
25. Що називається тепловою машиною? За яким циклом вона працює?
26. Що називається холодильною машиною? За яким циклом вона працює?
27. Що таке цикл Карно? Зобразіть його.
28. Що називають ККД циклу Карно? Чому він дорівнює?
29. Чому ККД циклу Карно не дорівнює одиниці?
30. Сформулюйте теорему Карно.
31. Які є шляхи підвищення ККД циклу Карно?

Тема 12. Ентропія. Друге начало термодинаміки.

Ентропія. Друге начало термодинаміки.

Статистичний зміст ентропії. Ентропія в оборотних і необоротних адіабатичних процесах.

Закон зростання ентропії. Межі застосування другого начала термодинаміки, "Теплова смерть" Всесвіту. Термодинамічні потенціали. Третє начало термодинаміки (Теорема Нернста).

Статистична фізика (молекулярно-кінетична теорія).

Розподіл молекул ідеального газу за швидкостями при тепловому русі в замкнутій системі (розподіл Максвелла). Середня, середньоквадратична і найбільш імовірна швидкості молекул, і їх зв'язок з температурою. Експериментальні перевірки розподілу Максвелла.

Розподіл частинок за обсягом в замкнутій системі і в силовому полі. Барометрична формула.

Розподіл частинок за енергіями (розподіл Больцмана).

1. Ентропія

1.1. Ентропія – функція стану

Повернемося до колового процесу Карно і розглянемо детальніше зміни стану, яких зазнає робоче тіло в цьому процесі (рис. 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.

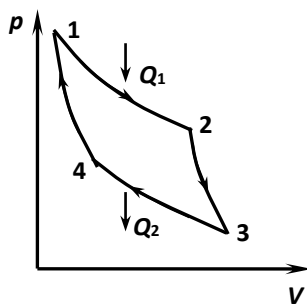


рис. 4.5

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. Іншими словами, 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

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ або } 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

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 теплою 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 у 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 співпадають, цей інтеграл дорівнює нулю, тобто:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.16)$$

Ентропія характеризує міру безладного теплового руху. W – термодинамічна ймовірність цього макростану, кількість мікростанів (способів), якими реалізується цей макростан. На відміну від математичної ймовірності, яка є завжди меншою від одиниці, термодинамічна ймовірність виражається великими числами.

1.2. Ентропія і безладдя

Як уже зазначалося, тепла 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 у 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 малоїмовірною. 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 різних 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. З цим пов'язаний і той факт, що будь-який вид енергії у кінцевому результаті переходить у тепло, оскільки тепла енергія – це енергія безладних рухів, у той час як 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.

1.3. 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 у 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 у 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 його виконати роботу по переміщенню поршня). Після чого 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 відрізнятись 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 у 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 із зменшенням ентропії.

У реальній тепловій машині не можна забезпечити повністю оборотні процеси на всіх стадіях циклу. Тому ентропія не залишається сталою, а зростає. Це, в свою чергу, 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 слід заплатити за те, що друга частина теплоти буде перетворена в 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).

1.4. Поняття про вільну енергію

Відомо, що внутрішню енергію системи не завжди можна використати для перетворення у механічну роботу. Це змушує відрізнити 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 у 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 додатня, 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:

$$-\delta A = dU - TdS = d(U - TS) \quad \text{або}$$

$$\delta A = d(U - TS) - SdT = -d(U - TS). \quad (4.53)$$

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

1.5. Статистичний характер другого закону термодинаміки

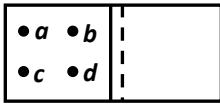
Друге начало термодинаміки стверджує, що необоротні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії тіл, які беруть в них участь. Максимального значення ентропія набуває тоді, коли система перебуває у стані рівноваги. Сама необоротність теплових процесів пов'язана з тим, що перехід до рівноважного стану є найможливішим 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 (рис. 4.9).

Внаслідок 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, що перебувають зліва	Молекули, що перебувають 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 обидвох частинах посудини, тобто стани з однаковою густиною по всьому об'єму.

Чим більше молекул буде у газі, тим 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 слід 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 енергії, 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 вперше 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.

1.6. 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 стані відповідала 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 відрізнятись 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?

1. Вимірювання швидкостей молекул. Дослід Штерна.

Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом

1.1. Дослід Штерна

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

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

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

Газ \ T, °C	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 було здійснене Штерном у 1920 році. В основу цього методу покладено фізичні міркування, які застосовують при визначенні швидкості польоту куль.

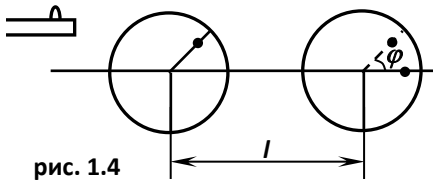


рис. 1.4

Схему одного з найпростіших методів визначення швидкості куль показано на рис. 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 .

У цьому випадку можемо використати такі формули:

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

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

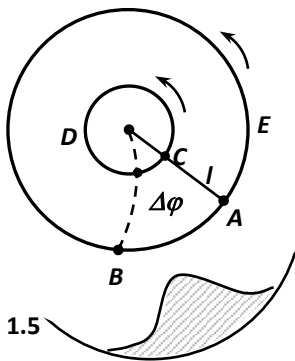


рис. 1.5

Два коаксіальних циліндри (E і D) обертаються з однаковою кутовою швидкістю ω . Уздовж їх спільної осі натягнуто платинову дrottину, покриту шаром срібла, яка нагрівається електричним струмом (температуру дrottини знаходять пірметром). Срібло одноатомне. При 1200°C атоми срібла випаровуються з поверхні дrottини 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 дrottина 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 $\Delta\varphi$. Тоді $v = \frac{\omega L}{\Delta\varphi}$.

Внаслідок 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 $\Delta\varphi$, вказує на те, що деякі значення швидкостей молекул v трапляються частіше, а інші – рідше.

1.2. 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 іншу 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 різною. Це означає, що у формулі (1.30) коефіцієнт пропорційності повинен бути функцією швидкості:

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

Нарешті, число dn повинно 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 $(v, v + dv)$.

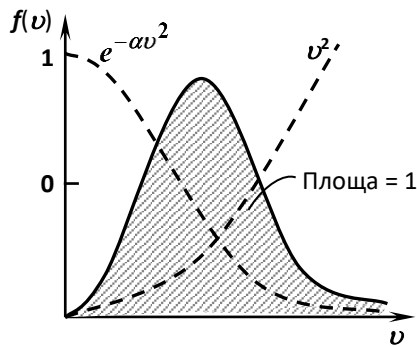
Сума $\sum dn = \sum nf(v_i)dv_i$, яка береться за всіма інтервалами dv_i , на які можна розбити вісь v , повинна очевидно дорівнювати повному числу молекул n . Звідси випливає наступна властивість функції розподілу:

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

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

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

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^{-av^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 (рис. 1.6).

Площа, обмежена кривою $f(v)$, відповідно до (1.34) дорівнює одиниці. Як слід було очікувати, конкретний вигляд функції розподілу $f(v)$ залежить від виду газу (маси молекули) і параметра стану (температури). Слід звернути увагу, що тиск і об'єм газу на розподіл молекул за швидкостями не впливають.

1.3. 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_i . Продиференціюємо (1.35) по v і прирівняємо одержаний вираз до нуля:

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

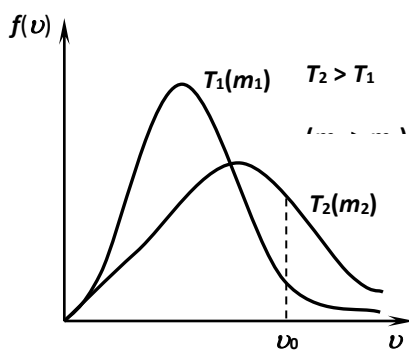
Значення швидкості $v = 0$ та $v = \infty$ відповідають мінімумам функції $f(v)$. Значення v , яке перетворює в нуль вираз, що стоїть в дужках, і є шукане v_i :

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

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



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:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^3 dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\alpha^2} = 2\pi \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

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

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

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

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

Слід 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.

2. Барометрична формула. Розподіл Максвелла-Больцмана

2.1. Барометрична формула

Хаотичні молекулярні рухи призводять до того, що частинки газу рівномірно розподілені в об'ємі посудини, так що у кожній одиниці об'єму міститься в середньому однакова кількість частинок. 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. Наявність таких сил 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.

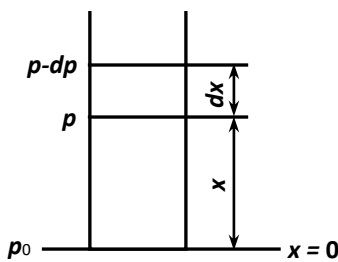


рис. 1.8

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

Тиск повітря на певній висоті (рис. 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 те, що тиск газу зменшується 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) переписеться 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:

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

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 із збільшенням висоти.

При виведенні барометричної формули ми також припустили, що прискорення сили земного тяжіння стало, 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 (і інших планет) повинна була 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), слід припустити, що атмосфера не перебуває в рівноважному стані. Нерівноважність стану полягає в тому, що атмосферний газ невпинно розсіюється у світовому просторі (але зовсім мала кількість частинок повітря покидає атмосферну оболонку, тому Земля не втрачає своєї 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 .

2.2. 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 матиме інший вигляд.

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.

Чим нижча температура, тим швидше $\frac{n}{n_0}$ зменшується із збільшенням U :

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

2.3. 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 $U = 0$.

Тема 13. Фізична кінетика в ідеальному газі (явища переносу).

Явища переносу; довжина вільного пробігу. Теплопровідність. Внутрішнє тертя (в'язкість). Дифузія. Загальне рівняння для явища переносу в ідеальному газі. Дифузія в ідеальному газі. Внутрішнє тертя в ідеальному газі. Теплопровідність ідеального газу.

Вакуум; ультрарозріджені гази. Ефузія розрідженого газу. Число Кнудсена.

Реальні гази.

Реальні гази. Рівняння Ван дер-Ваальса. Ізотерми Ван дер-Ваальса. Критичний стан газу. Внутрішня енергія реального газу. Розширення реального газу в вакуум в адіабатичних умовах.

Ефект Джоуля-Томсона. Скраплення газів. Закон Дальтона для реальних газів.

1. Середній час і середня довжина вільного пробігу молекул

1.1. 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 відхилитися 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 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 (рис. 1.9).

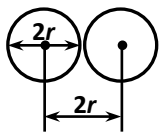


рис. 1.9

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.

Нехай траєкторією руху молекули в газі є ламана лінія, подібна до зображеної на рис. 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

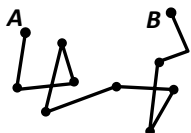


рис. 1.10

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.

1.2. Середня довжина вільного пробігу молекул

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

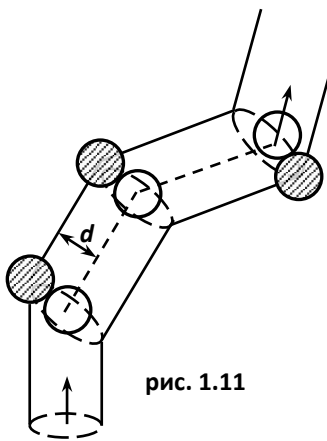


рис. 1.11

Цей співудар відбувається в тому випадку, якщо центр нерухомої молекули перебуватиме біля прямої, вздовж якої летить молекула, на віддалі, меншій за ефективний діаметр молекули d (рис. 1.11).

У результаті зіткнення молекула змінить напрям свого руху та буде деякий час рухатися 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 секунду:

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

У дійсності, усі молекули рухаються, внаслідок чого кількість співударів визначається середньою швидкістю руху молекул 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 за час між зіткненнями.

Отже, переважну частину часу молекули рухаються вільно, а зіткнення навіть при атмосферному тиску можна вважати випадковою подією у їх житті.

2.1. Явища переносу в газах. В'язкість газів

Рухаючись хаотично, молекули переходять з одних точок простору в інші, переносячи 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*.

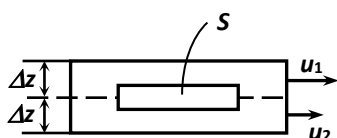
Дифузією називається явище, коли дві або кілька речовин, стикаючись (змішуючись), проникають одна в одну. Процес дифузії полягає в тому, що кожна з компонент суміші переходить з тих частин об'єму газу, де її концентрація більша, у напрямі зменшення концентрації.

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.



мал. 2.1

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:

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

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

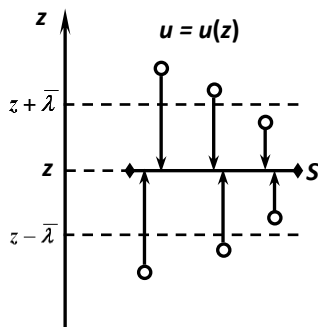
$$\Delta p_2 = -\Delta p_1 . \quad (2.6)$$

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:

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



мал. 2.2

Щоб одержати кінцеву формулу для сили тертя, слід врахувати, що швидкість u не може змінюватися стрибком на межі двох шарів. Вона змінюється неперервно 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” слід 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). Взевши до уваги, що $\rho = mn$, $\bar{v} \approx \sqrt{\frac{T}{m}}$ і $\bar{\lambda} \approx \frac{1}{nd^2}$, одержуємо:

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

Отже, можна зробити наступні висновки:

1. Коефіцієнт в'язкості η не залежить від концентрації молекул n , а, відповідно, і від тиску ($p = nkT$). 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 градієнтові 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 з 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):

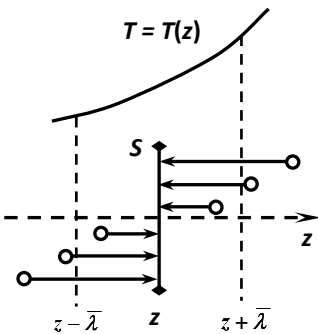
$$Q = -k \frac{dT}{dz} S \Delta t, \quad (2.14)$$

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.



мал. 2.3

Розглянемо газ, в якому температура змінюється за певним законом вздовж напрямку z (рис. 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) перепишеться 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 $m n = \rho$, $\frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} = \frac{1}{\mu} \frac{i}{2} R = \frac{1}{\mu} C_V = c_V$ – питома теплоємність газу при постійному об'ємі. Тоді

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

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 $\eta \rightarrow \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}$, $c_V = \frac{1}{\mu} C_V = \frac{1}{m N_A} \frac{i}{2} R \sim \frac{i}{m}$, 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.

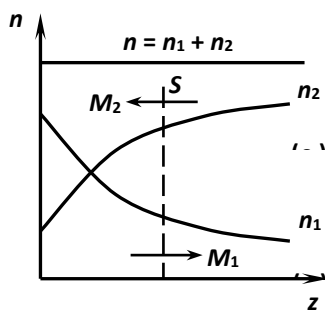


рис. 2.4

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 однаковою (рис. 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:

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

Нехай зміна концентрації першої компоненти вздовж осі z задається функцією $c_1 = c_1(z)$ (рис. 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:

$$N_1' = \frac{1}{6} \left(n_1 + \frac{\Delta n_1}{\Delta z} \bar{\lambda} \right) \bar{v} S \quad \text{і} \quad N_1'' = \frac{1}{6} \left(n_1 - \frac{\Delta n_1}{\Delta z} \bar{\lambda} \right) \bar{v} S . \quad (2.33)$$

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

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

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:

$$D = B \sqrt{\frac{T}{m'}} \frac{1}{d_{12}^2 \cdot n}, \quad (2.38)$$

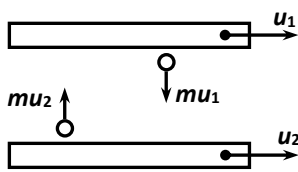
де B – числовий коефіцієнт, $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (зведена маса молекули), $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ – півсума ефективних діаметрів.

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 цілий ряд 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 одна з одною. 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 $\frac{1}{6} n \bar{v} m (u_1 - u_2)$, 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.

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 ($\rho = \frac{p\mu}{RT}$, $\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda$).

2) Теплопровідність в умовах вакууму.

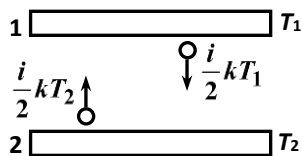


рис. 2.6

Розглянемо дві пластинки з температурами T_1 і T_2 , між якими є ультрарозріджений газ (рис. 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.

1. РЕАЛЬНІ ГАЗИ

Відхилення властивостей реальних газів від законів для ідеальних газів.

Сили міжмолекулярної взаємодії

1.1. Відхилення властивостей реальних газів від законів для ідеальних газів

У попередніх розділах показано, що рівняння Менделєєва-Клапейрона 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 предметом фізики є 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. Поза цими межами дані

співвідношення є неправильними і слід шукати інші, загальніші співвідношення, придатні для опису тих явищ, що нас цікавлять. Визначення меж використання того чи іншого 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 вони виконуються завжди. Серед них є, 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 Менделєєва-Клапейрона 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 Менделєєва-Клапейрона.

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 Менделєєва-Клапейрона. А при тиску 10000 *атм.* об'єм газу вже більше, ніж удвічі перевищує те значення, яке він мав би мати, якщо було б справедливе рівняння Менделєєва-Клапейрона.

Те ж саме спостерігаємо і для добутку pV , який згідно з рівнянням Менделєєва-Клапейрона має залишатися однаковим при всіх тисках газу. Насправді він при великих тисках зростає, відхиляючись від значення, що одержується з рівняння Менделєєва-Клапейрона.

Оцінімо межі застосування рівняння Менделєєва-Клапейрона. 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 відстанях 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 Менделєєва-Клапейрона ($pV = \frac{m}{\mu} RT$).

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 молекул між собою вони 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.

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 додатніх і сума від'ємних зарядів у молекулі 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.

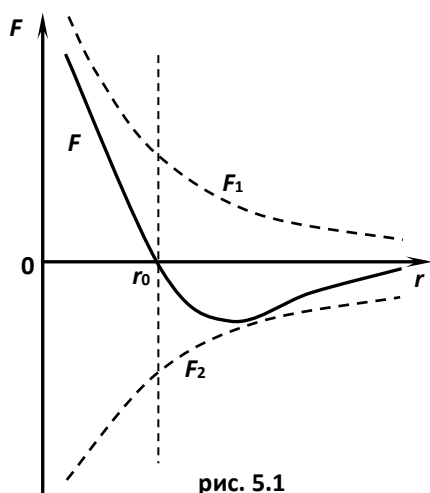


рис. 5.1

На рис. 5.1 показано наближений характер залежності сили відштовхування F_1 і сили взаємного притягання F_2 від відстані r . Додатньою 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 зрівноважуються 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 F рівнянням:

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r}. \quad (5.1)$$

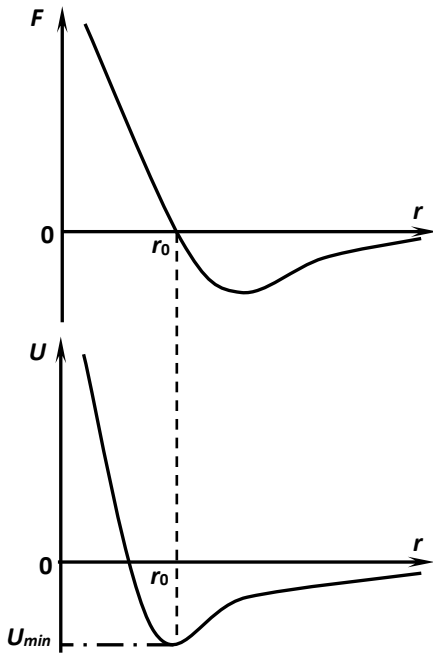


рис. 5.2

Як видно з рис. 5.2 крива потенціальної енергії $U = U(r)$ має властивий для неї вигляд так званої “потенціальної ями”. Найбільшу глибину ця потенціальна яма 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 б відірвати одну від одної та віддалити їх на нескінченно велику відстань.

1.2.1. Взаємодія полярних молекул

Розглянемо природу порівняно слабких (малих) сил притягання, які діють між молекулами реального газу на відстанях порядку $\sim 10^{-7} \text{ м}$. 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 співпадати, 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**.

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 $\vec{P}_1 = \alpha q_1 \vec{E}$, де α і ϵ поляризованість. Поляризованість має розмірність об'єму, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – електрична стала.

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 $r \leq 10^{-10} \text{ м}$ 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 $n \geq 9$).

1.2.4. Взаємодія неполярних молекул

Речовина може перебувати у твердому, рідкому та газоподібному станах. 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 гази, 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) $|U_{\text{min}}|$:

а) у граничному випадку низьких температур, коли $kT \ll |U_{\text{min}}|$, 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.

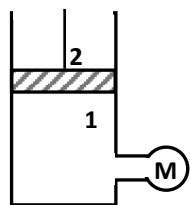
В інертних газах (гелій, неон, криптон) $|U_{\min}|$ мале. Тому ці гази переходять у рідкий стан тільки при дуже низьких температурах, близьких до абсолютного нуля. А у металах, навпаки, $|U_{\min}|$ велике, тому вони перебувають у твердому стані при порівняно високих температурах.

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.

2. Рівняння Ван дер Ваальса і його аналіз. Зведене рівняння Ван дер Ваальса

2.1. Експериментальні ізоТЕРми реального газу



Простий ізотермічний процес можна здійснити наступним чином. Газ, що перебуває в посудині 1 (рис. 5.3) з рухомим поршнем 2, повільно стискають при постійній температурі, роблячи одночасно відлік тиску p і об'єму V . Результати такого експерименту показані на рис. 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

рис. 5.3 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.

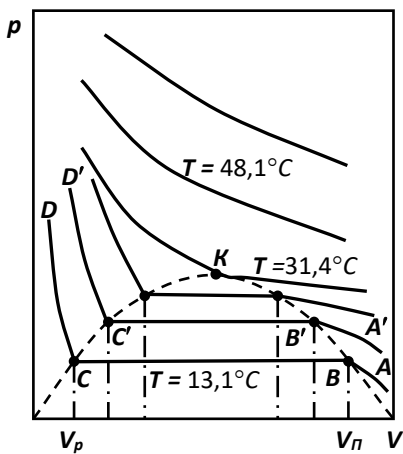


рис. 5.4

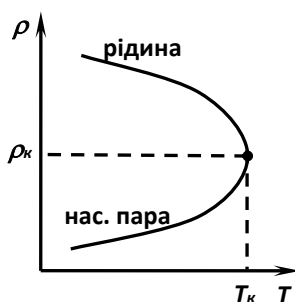


рис. 5.5

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 (рис. 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 ($\rho_{п} = \frac{m}{V_{п}}$, $\rho_{р} = \frac{m}{V_{р}}$).

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.

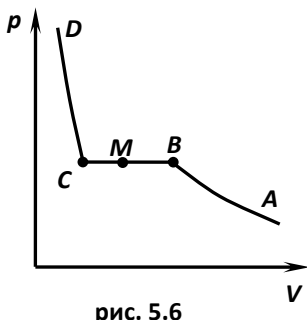


рис. 5.6

На ділянці BC ізотерми вуглекислоти одночасно перебуває у двох агрегатних станах – рідкому та газоподібному. Точка B відповідає початку конденсації CO_2 при ізотермічному стиску, а точка C – закінченню конденсації (рис. 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.

У 1860 році Д.І.Менделєєв установив, що у міру підвищення температури різниця у властивостях між рідиною та її паром зменшується. При цьому поверхневий натяг рідини зменшується. При деякій температурі, як показано вище, яку Менделєєв назвав температурою абсолютного кипіння (критична температура), різниця між рідиною та її паром зникає, а коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює нулю. Критична температура для більшості газів досить низька (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Речовина	T_k, K	$p_k, \text{атм}$
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

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 Менделєєва-Клапейрона. 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 р.). Він запропонував поправки до рівняння стану ідеальних газів і одержав узагальнене рівняння стану газів (ідеальних та реальних), яке 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 Менделєєва-Клапейрона ($pV_0 = RT$) 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.

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:

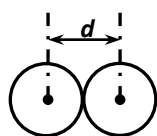


рис. 5.7

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi d^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi (2r)^3 \cdot \frac{1}{2} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4V^*,$$

де V^* – власний об’єм молекули.

Тоді повний недоступний об’єм для всіх N молекул:

$$b = 4V^* N. \quad (5.5)$$

З урахуванням поправки b рівняння стану для одного моля реального газу запишеться так:

$$p_1 = \frac{RT}{V_0 - b}. \quad (5.6)$$

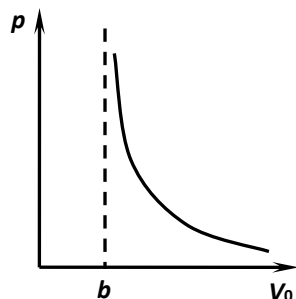


рис. 5.8

На рис. 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.

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

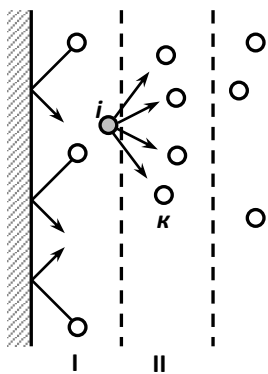


рис. 5.9

стінки (рис. 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.

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 (рис. 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 співпадають. 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:

$$p_k V_{0k} = RT_k. \quad (5.27)$$

3. Внутрішньої енергія реального газу.

Ефект Джоуля-Томсона

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

$$\varphi = \int p_i dV = \int \frac{a}{V_0^2} dV = -\frac{a}{V_0} + \varphi_0. \quad (5.30)$$

При $V \rightarrow \infty$ (у випадку ідеального газу): $\varphi \rightarrow 0$ і $\varphi_0 = 0$. 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:

$$U_p = \frac{m}{\mu} \left(C_V T - \frac{m a}{\mu V} \right). \quad (5.32)$$

3.2. Ефект Джоуля-Томсона

Учені Д. Джоуль і В. Томсон у 1853–1862 рр. 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 теплоізолюваній трубці розміщують корок з вати. З одного боку від цього корка 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 ізентальпним 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).

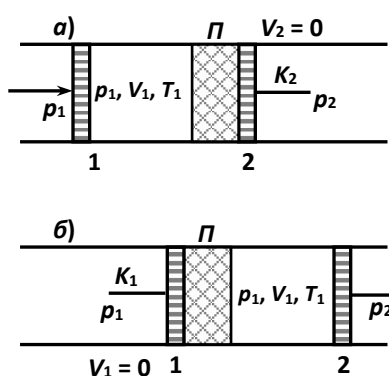


рис. 5.11

Процес дроселювання газу показано на рис. 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: $p_1V_1 = p_2V_2$, 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:

$$\begin{aligned} p_1V_1 + U_1 &= p_2V_2 + U_2, \\ \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) &= RT_1 & \left. \begin{array}{l} p_2V_2 = RT_2 \\ U_2 = C_V T_2 \end{array} \right\} & (5.34) \\ U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} & \end{aligned}$$

$$V_1 p_1 + \frac{a}{V_1} - p_1 b - b \frac{a}{V_1^2} = RT_1 \quad \text{або}$$

$$V_1 p_1 + \frac{a}{V_1} - b \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) = RT_1. \quad (5.35)$$

Звідки

$$V_1 p_1 = RT_1 + \frac{RT_1}{V_1 - b} b - \frac{a}{V_1}, \quad \text{бо } p_1 + \frac{a}{V_1^2} = \frac{RT_1}{V_1 - b}. \quad (5.36)$$

Враховавши (5.34)–(5.36), рівняння (5.33) перепишемо так:

$$\begin{aligned} C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} &= C_V T_2 + RT_2 \quad \text{або} \\ C_p T_1 - \frac{2a}{V_1} + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} &= C_p T_2. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Тоді $C_p(T_2 - T_1) = RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}$ або

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (5.38)$$

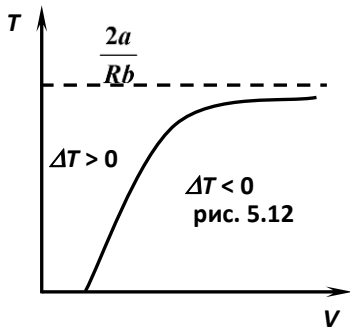
З рівняння (5.38) випливає, що знак ефекту Джоуля-Томсона визначається виразом у дужках, а саме:

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 $\Delta T < 0$ (додатній 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 ($T_i \approx 6,7T_{кр}$).

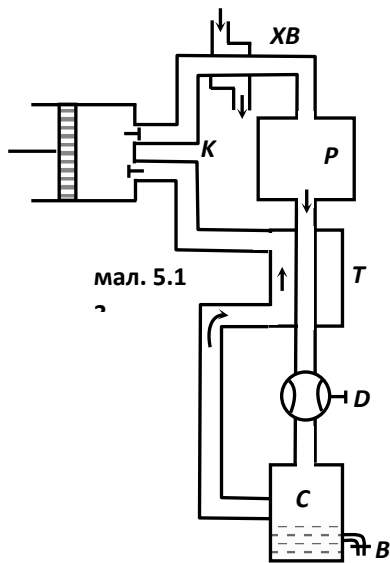
У координатах TV температура інверсії утворює криву, яка розділяє додатне і від'ємне явище Джоуля-Томсона (рис. 5.12).

Температура інверсії T_i прямує до значення $\frac{2a}{Rb}$, якщо V прямує до безмежності.

Явище Джоуля-Томсона має широке практичне застосування. Додатне явище використовується у техніці зрідження газів і одержання низьких температур.

3.3. Зрідження газів і одержання низьких температур

Як видно з рис. 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 ($T_k = -250^\circ C$), 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 (машина Лінде) для охолодження газів до температури, нижчої від критичної T_k , використовувався метод дроселювання (рис. 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 ресівер P) для ліквідації або зменшення поштовхів тиску, які створює компресор K . З ресівера 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. Збільшення потенціальної енергії 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 знижується настільки, що його частина (~ 5–6 %) 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 малоекономною. Через це в сучасних холодильних машинах для зрідження газів самі гази виконують зовнішню роботу і віддають свою енергію у спеціальних машинах, які називають детандерами.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що називають середньою довжиною вільного пробігу молекул?
2. Як знайти середню кількість зіткнень молекул за одиницю часу?
3. Запишіть формулу середньої довжини вільного пробігу молекул.
4. Як залежить середня довжина вільного пробігу від температури? Як пояснюється така залежність?
5. Які явища переносу розглядаються у молекулярній фізиці?
6. Коли має місце внутрішнє тертя? Запишіть закон Ньютона та поясніть його.
7. Чому між рухомими шарами газу (з різними швидкостями) виникає сила внутрішнього тертя?
8. Наведіть послідовність математичних операцій і фізичних міркувань, які потрібно виконати та обґрунтувати, щоб отримати формулу коефіцієнта внутрішнього тертя ($\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$).
9. Чому коефіцієнт внутрішнього тертя не залежить від тиску газу?
10. Як залежить коефіцієнт внутрішнього тертя від температури? Чому?
11. Запишіть закон Фур'є та поясніть, яке явище він описує.
12. Обґрунтуйте послідовність математичних операцій, які потрібно виконати, щоб одержати вираз для коефіцієнта теплопровідності газів ($\frac{1}{3} \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$).
13. Від яких параметрів залежить коефіцієнт теплопровідності газів?
14. Запишіть закон Фіка та поясніть, яке явище він описує.
15. Виведіть формулу коефіцієнта дифузії та поясніть її.
16. Від яких параметрів залежить коефіцієнт дифузії газів? Як залежить коефіцієнт дифузії від температури?
17. Які гази називають розрідженими?
18. Виведіть формулу коефіцієнта внутрішнього тертя для розріджених газів. Від яких параметрів у цьому випадку залежить коефіцієнт внутрішнього тертя?
19. Виведіть формулу коефіцієнта теплопровідності розріджених газів. Від яких параметрів у цьому випадку залежить коефіцієнт теплопровідності?
20. Які гази називають ідеальними? Які – реальними?
21. При яких умовах виконується рівняння Менделєєва-Клапейрона та інші закони для ідеальних газів?
22. Які існують сили міжмолекулярної взаємодії? Як вони залежать від відстані між молекулами?
23. Від чого залежить агрегатний стан речовини?
24. Зобразіть експериментальну ізотерму реального газу та поясніть її.

25. Який стан газу називають критичним? Як змінюються ізотерми реального газу при зміні його температури?
26. Запишіть рівняння Ван дер Ваальса. Поясніть фізичний зміст поправок a і b , що є у ньому?
27. Які параметри називаються критичними?
28. Як обчислити внутрішню енергію реального газу?
29. У чому полягає фізичний зміст ефекту Джоуля-Томсона?
30. Які є методи одержання низьких температур?
31. Поясніть принцип дії машини Лінде.

Тема 14. Рідкий стан речовини.

Загальні властивості і будова рідин; тепловий рух і явища переносу в рідинах. Внутрішнє тертя.

Поверхневі властивості рідин. Явища на межі рідини і твердого тіла. Капілярні явища.

Тверді тіла.

Тверді тіла. Аморфні тіла. Полі- і монокристали. Типи кристалічних ґраток. Дефекти в кристалах. Механічні властивості твердих тіл. Геотермічна розвідка.

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:

$$C_p - C_V = \frac{p \Delta V}{\Delta T} \ll C_p \quad \text{і} \quad C_p \approx C_V. \quad (6.4)$$

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.

Внаслідок 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 не дуже високих тисках цієї пари 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.

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 питома (Дж/кг). Між ними існує зв'язок:

$$q_{мол.} = \mu q_{пит.}, \quad (6.12)$$

де μ – молярна маса речовини (кг/моль).

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 :

$$V_n = V_p \text{ та } U_n = U_p, \quad (6.13)$$

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 даній температурі. Якщо вода перебуває у закритій посудині, то, зменшивши тиск повітря над водою до 17,5 мм рт. ст., можна змусити воду 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.

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:

$$A = U_{нов} - U_p \approx 6U_{min} - 12U_{min} = -6U_{min} = 6|U_{min}|. \quad (6.18)$$

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

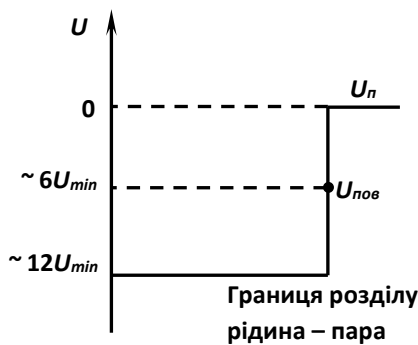


рис. 6.2

не перешкоджають інші сили), то й молекули, що перебувають на вільній поверхні рідини, намагатимуться перейти всередину її об'єму (рис. 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, підтверженому на досліді, що 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.

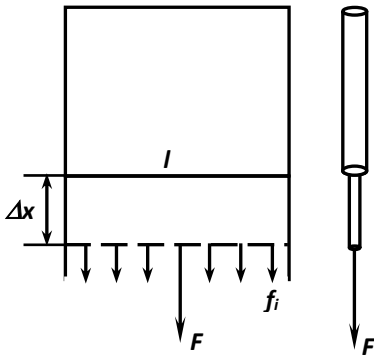


рис. 6.3

Вплив “поверхневої” енергії суттєвий також для тонких плівок.

Розглянемо дротяний каркас з рухомим ребром (рис. 6.3) і зануримо його в розчин мила у воді (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 слід 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

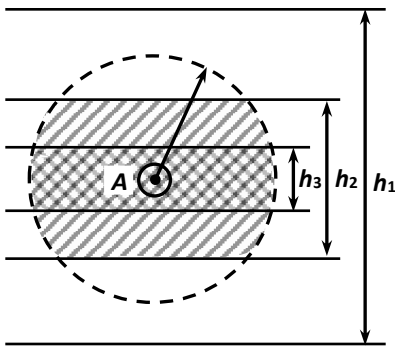
$$\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta S} \quad (6.21)$$

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 ж 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 (рис. 6.3), тобто у випадку каркаса до лінії дотику поверхні рідини з будь-яким його ребром, у тому числі і з рухомим.

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 віддаль, 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 об'єму рідини.

Але якщо шар рідини досить тонкий, то енергія молекули уже буде залежати від його товщини. Ця обставина є особливо суттєвою при наявності у рідині розчинених іонів (дисоційованих іонних молекул типу NaCl тощо), взаємодія між якими зменшується значно повільніше, ніж за законом $1/r^6$.



мал. 6.5

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 розклинюючого тиску. Розклинюючий тиск відіграє суттєву роль у відкритому А.П. Ребіндером ефекті полегшення деформування і механічного руйнування твердих тіл при дії на них розчинів – понижувачів твердості.

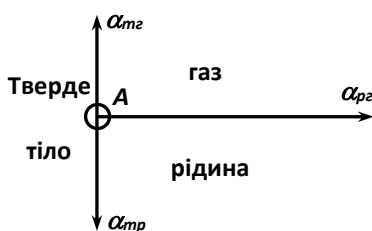
На величину поверхневого натягу рідин також суттєво впливають розчинені в ній, навіть у малих кількостях, домішки. Молекули розчиненої речовини будуть витіснитися на поверхню рідини і одночасно понижуватимуть поверхневий натяг розчину.

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.

2.1. Змочування

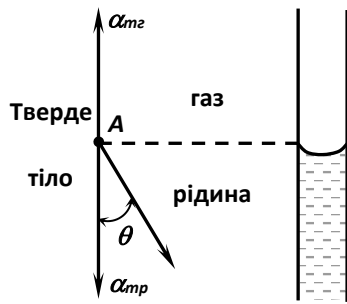
Якщо рідина перебуває у посудині, то, окрім вільної поверхні, існує ще границя розділу між рідиною і твердим тілом – стінками посудини. Молекули рідини, які дотикаються до стінок посудини, взаємодіють зі своїми близькими сусідами – молекулами як рідини, так і твердого тіла. При переході такої молекули з пограничного шару в об’єм рідини буде виділятися енергія. Якщо молекула рідини сильніше взаємодіє з молекулами твердого тіла, ніж з молекулами цієї ж рідини, то в 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_{rp} – між рідиною і стінкою, α_{mg} – між газом і стінкою, α_{rg} – між рідиною і газом.



мал. 6.6

Початковий напрямок цих сил показано на малюнку. Через те, що $\alpha_{тг}$ не дорівнює $\alpha_{тп}$, то рідина біля A піднімається або опускається залежно від того, яка із зазначених двох сил більша. Якщо $\alpha_{тг} > \alpha_{тп}$, то поверхня поділу набере форми, зображеної на мал. 6.7, і сила $\alpha_{рз}$ буде направлена по дотичній до поверхні рідини.



мал. 6.7

Вертикальна складова цієї сили дорівнює $\alpha_{рз} \cos \theta$. Умова рівноваги виразиться такою рівністю:

$$\alpha_{тг} = \alpha_{тп} + \alpha_{рз} \cos \theta. \quad (6.30)$$

У цьому випадку утворюється вгнутий меніск.

Якщо ж $\alpha_{тг} < \alpha_{тп}$ (мал. 6.8), то рідина біля стінки опускається, причому умова рівноваги виразиться рівністю:

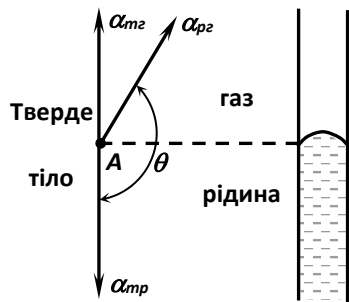
$$\alpha_{тг} + \alpha_{рз} \cos(180 - \theta) = \alpha_{тп} \quad \text{або}$$

$$\alpha_{тг} = \alpha_{тп} - \alpha_{рз} \cos \theta. \quad (6.31)$$

Як бачимо, умова рівноваги залишається тією ж самою, що й у першому випадку. У другому випадку утворюється опуклий меніск. В обидвох випадках:

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{тг} - \alpha_{тп}}{\alpha_{рз}}. \quad (6.32)$$

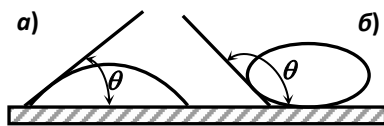
Кут θ називається крайовим кутом.



мал. 6.8

При $\cos \theta > 0$ маємо вгнутий меніск, а при $\cos \theta < 0$ – опуклий. У першому випадку рідина змочує стінку, у другому – не змочує.

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.



мал. 6.9

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,

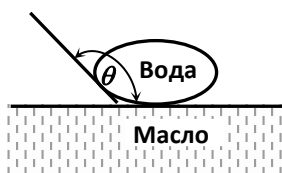
показаної на мал. 6.9 б (випадок незмочування). Буквою θ позначено крайовий кут.



мал. 6.1

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).



мал. 6.1

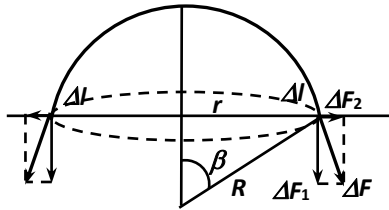
6.2.2. Формула Лапласа

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 та російських учених А.Ю. Давидова і І.С. Громеки.

Капілярні явища, широко відомі в техніці і побуті, в основному зумовлені тим, що завдяки дії сил поверхневого натягу тиск всередині рідини може відрізнятись 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, радіус якого $r = R \sin \beta$. На



мал. 6.1

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:

$$\Delta F_1 = \Delta F \sin \beta \quad \text{і} \quad \Delta F_2 = \Delta F \cos \beta, \quad (6.34)$$

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 зрівноважуються. 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 :

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):

$$\frac{2\alpha}{R} = \rho g h, \quad (6.41)$$

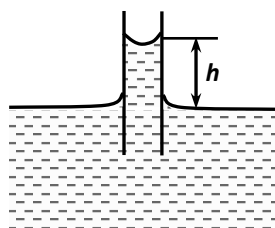
де ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння.

З рівняння (6.41) висота підняття рідини:

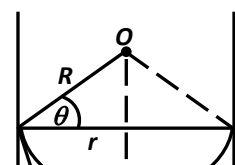
$$h = \frac{2\alpha}{R \rho g}. \quad (6.42)$$

Для знаходження залежності між радіусом кривизни меніска R і радіусом трубки r використаємо мал. 6.15, з якого видно, що

$$r = R \cos \theta \quad \text{або} \quad R = \frac{r}{\cos \theta}. \quad (6.43)$$



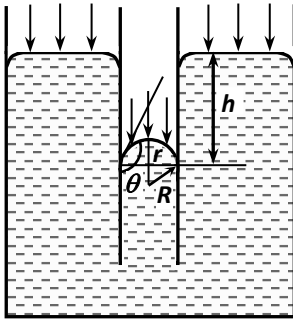
мал. 6.1



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. 6.1

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 $p + \rho g h$, де $\rho g h$ – гідростатичний тиск стовпа рідини густиною ρ на глибині h . Прирівнюючи тиски, одержуємо:

$$p + \frac{2\alpha}{R} = p + \rho g h, \quad (6.46)$$

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.

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. Чим вища температура, тим менша кількість коливань здійснює молекула у положенні рівноваги до свого перескоку й тим 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.

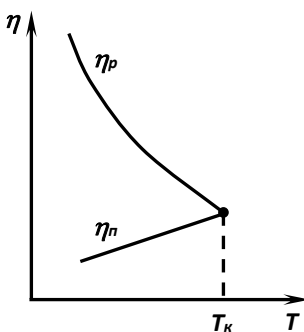
Перенесення імпульсу між парами рідини, які рухаються з різними швидкостями, також описуються формально такими ж рівняннями, як і в газах. Сила тертя, що виникає між сусідніми шарами, дорівнює

$$\frac{F}{S} = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (6.50)$$

де S – площа шарів, що стикаються, $\frac{dv}{dx}$ – градієнт швидкості руху рідин, η – коефіцієнт внутрішнього тертя або в'язкість рідини.

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.



мал. 6.1

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 “смегма” 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.

ЗАПИТАННЯ 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?

7. Кристалічний стан речовини

7.1. 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 їх 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 поведуть 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 для рідин 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 б дати для їх опису те, що дає, наприклад, рівняння Клапейрона-Менделєєва 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.

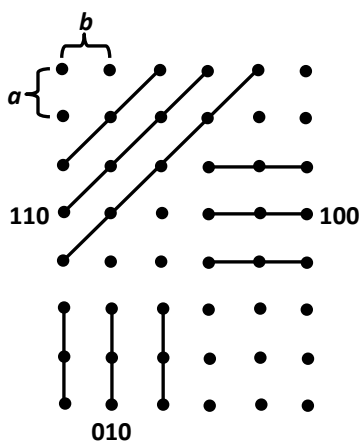
На мал. 5.1 показані криві залежності сили відштовхування F_1 і сили притягання F_2 від відстані між атомами. Ці криві несиметричні: сили відштовхування при збільшенні відстані зменшуються набагато швидше, ніж сили притягання. Завдяки цьому сумарна сила при відстанях між атомами, більших від деякого 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 слід 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.

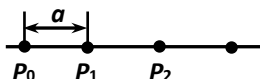
Зрозуміло, що у найщільніше заповнених площинах атоми найбільше зв'язані між собою, оскільки взаємні відстані між ними відносно малі.

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 куски, що мають форму прямокутних паралелепіпедів. Можна вважати, що площини зламу кристалів (площини спайності) – це саме ті площини, які містять найбільшу кількість атомів. Існування площин спайності – одна з характерних особливостей кристалів.

7.1.2.1. Геометрія кристалічної ґратки

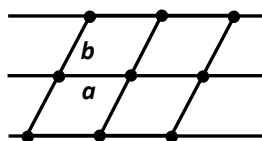
Характерною особливістю кристалу, як було показано вище, є геометрично правильне розташування складових його частин (атомів, молекул, іонів). Отже, кристал має неперервну періодичну структуру. З геометричного погляду таке розміщення частинок, що періодично повторюється, можна здійснити за допомогою операції паралельного перенесення, яка називається трансляцією.



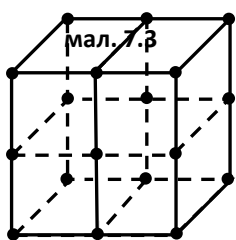
мал. 7.2

Уявімо собі (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 саму відстань – у положення P_2 і т.д.

За допомогою трансляції \vec{a} ми отримуємо 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 отримуємо 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.

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).



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 міжатомним відстаням у даному напрямку (ці відстані називаються сталими ґратки або параметрами ґратки).

7.3. Іонні, ковалентні, молекулярні та металічні кристали

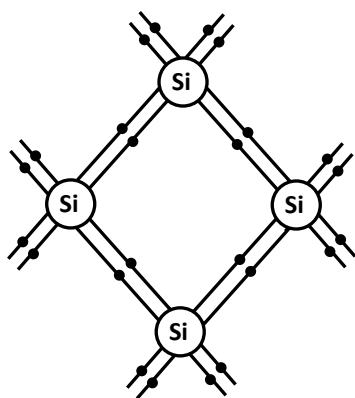
Залежно від природи частинок, які утворюють кристали, і від характеру сил, які діють між частинками, можливі чотири типи кристалічних структур: іонні, атомні (ковалентні), металічні й молекулярні.

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 (додатньо заряджені іони натрію, від'ємно заряджені іони хлору). Кристали багатьох речовин, які у хімії називаються солями, є іонними кристалами. Такі кристали “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).

Ковалентний зв'язок характерний не тільки для атомних кристалів, але й для ряду двоатомних сполук (H_2 , O_2 , N_2 , ...). Такий зв'язок



мал. 7.13

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 електронів кожного атома кремнію колективізовані з електронами чотирьох ближніх атомів кремнію (по одному електрону від кожного атома на один зв'язок) (мал. 7.13).

Таке усуспільнення 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 $1700^\circ C$ 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).

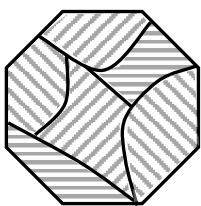
Характерною особливістю монокристалу є його анізотропія, тобто різні фізичні властивості у різних напрямках.

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. 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

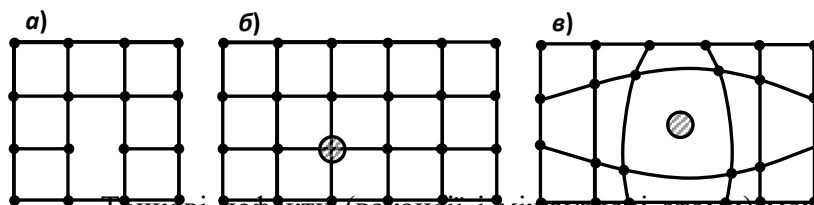
у твердому тілі, як і в рідині та газі, перебувають у безперервному тепловому русі, енергія якого визначається температурою тіла.

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 говорилось 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).

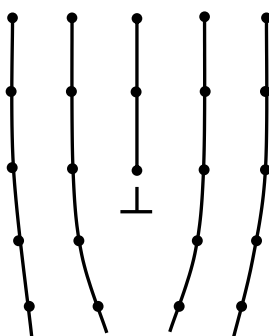


Точкові дефекти (вакансії і міжвузлові атоми) можуть виникати у результаті теплових флуктуацій. Такі дефекти називаються термодинамічно рівноважними. Вони такі ж неминучі, як і броунівський рух або будь-які флуктуації.

При нагріванні кристалу концентрація вакансій і міжвузлових атомів зростає за експоненціальним законом.

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.

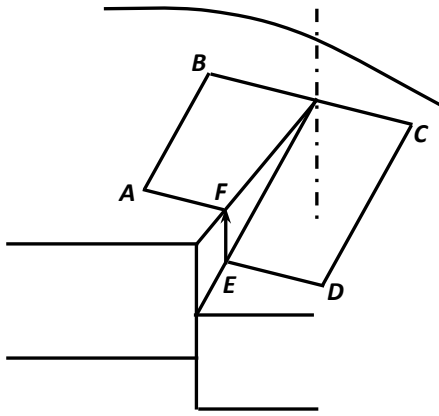
На відміну від точкових дефектів, які порушують ближній порядок, дислокації порушують дальній порядок у кристалі, відповідно порушуючи всю його структуру. Тому дислокації відіграють дуже важливу роль у механічних властивостях твердих тіл. Розрізняють два головних типи дислокацій: крайові та гвинтові (мал. 7.16, 7.17).



мал. 7.16

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

7.2.2.1. Вплив дислокацій на міцність кристалів

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.

А.Ф. Йоффе (1880 – 1960) експериментально встановив, 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. Він пояснив цей результат 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.

ЗАПИТАННЯ 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 існують типи кристалічних структур?
6. Який зв'язок називається гетерополярним?
7. Який зв'язок називається ковалентним?
8. Яка природа металічних кристалів?
9. Як утворюються молекулярні кристали?
10. Чим відрізняються полікристали від монокристалів?
11. Які дефекти існують в реальних кристалах? Поясніть їх.
12. Як впливають дислокації на властивості кристалів? Чому?
13. Як пояснили температурну залежність теплоємності Ейнштейн і Дебай?

Питання до поточного контролю

Змістовий модуль II. Молекулярна фізика і термодинаміка

22. Агрегатний стан речовини, параметри стану, рівняння стану, рівноважний стан. Ідеальний газ. Рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона). Закон Дальтона.
23. Середня та середньоквадратична швидкості молекул. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів.
24. Зв'язок між середньою енергією поступального руху молекул і температурою газу (виведення).
25. Дати визначення функції розподілу молекул за швидкостями. Розподіл Максвелла. Найбільш імовірна швидкість молекул.
26. Барометрична формула. Розподіл Больцмана частинок у потенціальному полі.
27. Середнє число зіткнень та середня довжина пробігу молекул ідеального газу. Явища перенесення та їх коефіцієнти
28. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса.
29. Фази та фазові переходи. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
30. Внутрішня енергія термодинамічної системи. Теплота і робота. Перший закон термодинаміки та його запис для ізопроцесів в ідеальному газі.
31. Робота в ізопроцесах (виведення).
32. Повна, питома і молярна теплоємності. Зв'язок між ними. Теорія теплоємностей ідеального газу. Рівняння Майєра.
33. Адіабатичний процес. Рівняння Пуасона (виведення). Робота газу в адіабатичному процесі.
34. Коловий процес. Чому графічно дорівнює робота в коловому процесі? Оборотні та необоротні процеси. Цикл Карно та його к.к.д. Теорема Карно.
35. Другий закон термодинаміки (усі формулювання).
36. Ентропія. Закон зростання ентропії.

ТЕСТОВІ ПИТАННЯ (ЗРАЗОК)

1. Які з формул визначають основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу?

a) $p = \frac{1}{3} m v_{\text{ср}}^2 \cdot n$; b) $\langle E_{\text{ср}} \rangle = \frac{m v_{\text{ср}}^2}{2}$; c) $p = nkT$; d) $p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{ср}} \rangle$.

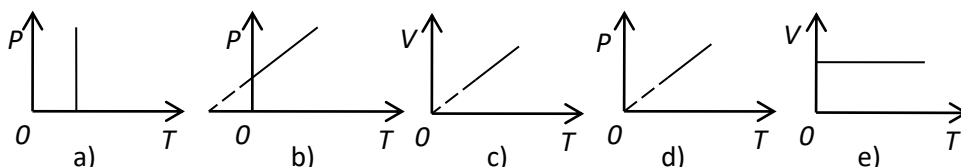
2. Які з наведених рівнянь справджуються для ізобарного процесу?

a) $p = \alpha T$; b) $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$; c) $pV = \text{const}$; d) $V = \alpha T$.

3. Які з наведених рівнянь справджуються для ізотермічного процесу?

a) $pV^\gamma = \text{const}$; b) $p = \alpha T$; c) $p_1 V_1 = p_2 V_2$; d) $pV = \text{const}$.

4. Які з графіків 1-5 відповідають ізохорному процесу?



5. Чому рівне число ступенів вільності молекули двоатомного газу з жорстким зв'язком?

a) $i = 3$; b) $i = 6$; c) $i = 5$; d) $i = 2$.

6. Які з наведених виразів визначають теплоємність ідеального газу в ізохорному та ізобарному процесах?

a) $\frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R$; b) $\frac{i+2}{2} R$; c) $\frac{m}{\mu} \frac{i+2}{2} R$; d) $\frac{i}{2} R$.

7. Які з формул визначають перший принцип термодинаміки для ізохорного процесу? C – теплоємність газу.

a) $\partial Q = \partial A$; b) $\partial A = -\partial U$; c) $\partial Q = dU$; d) $p dV = -C_V dT$; e) $\partial Q = C_V dT$.

8. Які з формул визначають перший принцип термодинаміки для ізобарного процесу? C – теплоємність газу.

a) $\partial Q = dU$; b) $C_p dT = C_V dT + p dV$; c) $\partial Q = p dV$; d) $\partial Q = dU + p dV$.

9. Які з формул визначають перший принцип термодинаміки для ізотермічного процесу? C – теплоємність газу.

a) $\partial A = -dU$; b) $\partial Q = \partial A$; c) $p dV = -C_V dT$; d) $\partial Q = p dV$.

10. Які з формул визначають перший принцип термодинаміки для адіабатичного процесу? C – теплоємність газу.

a) $\partial Q = C_p dT$; b) $p dV = -C_V dT$; c) $\partial A = -dU$; d) $\partial Q = \partial A$.

11. Які з формул є аналітичним виразом другого принципу термодинаміки?

a) $dS \geq 0$; b) $\Delta S_{1-2} = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}$; c) $dS' \geq \frac{\partial Q}{T}$; d) $\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$; e) $\Delta S_{1-2} \geq \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}$.

12. Які з величин залишаться сталими, коли система здійснить оборотний круговий процес?

a) внутрішня енергія; b) робота; c) ентропія; d) кількість теплоти.

13. Що станеться з ентропією замкнутої системи, якщо в ній відбудуться необоротні процеси?

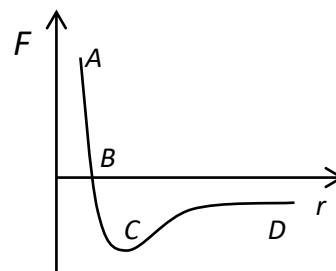
a) зменшиться; b) збільшиться; c) не зміниться.

14. Яка з формул визначає статистичний зміст другого принципу термодинаміки?

a) $\Delta S = \int_A^B \frac{\partial Q}{T}$; b) $dS \geq \frac{\partial Q}{t}$; c) $\Delta w \geq 0$; d) $s = k \ln w$.

15. На рисунку наведено залежність сил взаємодії між двома молекулами від відстані між ними. Які ділянки графіка відповідають силам притягання, а які – силам відштовхування?

a) AB; b) ABC; c) CD; d) BCD.



8. РЕКОМЕНДОВАНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

Основна література

1. Лопатинський І.Є., Зачек І.Р., Ільчук Г.А., Романишин Б.М. Фізика. Підручник. - Львів: Львівська політехніка, 2009. - 385 с. <https://www.twirpx.com/file/2808600/>
2. Карамзін В.В., Семенець В.В. Курс загальної фізики. Навчальний посібник ждя вищих навчальних закладів.- К.: Кондор, 2016. – 786 с.
3. Літнарівич Р.М. Фізика з основами геофізики. Частина 2. Лабораторний практикум. МЕНУ, Рівне 2007, 48с.
<https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream-download/123456789/2877.pdf>
4. Лопатинський І.Є. Збірник задач з фізики/ Львів: Львівська політехніка, 2003. - 124 с. <https://www.twirpx.com/file/2171246/>
5. Чолпан П.П. Фізика: підручник. – К.: Вища школа, 2003. – 567 с.

Допоміжна література

1. Лабораторний практикум з фізики. Ч. 1. Лабораторія механіки та молекулярної фізики: Навчальний посібник / І.В. Бандрівчак, – 2-ге вид., випр. і доп. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2008. – 188 с. <https://studfile.net/preview/5200979/>
2. Бушок Г.Ф., Венгер Є.Ф. Курс фізики: У 3 кн. Кн. 1. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка: навч. посіб. – К.: Вища шк., 2002. – 375 с.
3. Бушок Г.Ф., Венгер Є.Ф. Курс фізики: У 3 кн. Кн. 2. Електрика і магнетизм: навч. посіб. – К.: Вища шк., 2003. – 278 с.
4. Бушок Г.Ф., Венгер Є.Ф. Курс фізики: У 3 кн. Кн. 3. Оптика. Фізика атома та атомного ядра: навч. посіб. – К.: Вища шк., 2003. – 311 с.
5. Бушок Г.Ф., Левандовський В.В., Півень Г.Ф. Курс фізики: Навч. Посібник: У 2 кн. Кн. 1. Фізичні основи механіки. Електрика і магнетизм. – 2 – ге вид. – К.: Лебідь, 2001. – 446 с.
6. Бушок Г.Ф., Левандовський В.В. Курс фізики: Навч. Посібник: У 2 кн. Кн. 2. Оптика. Фізика атома і атомного ядра. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Лебідь, 2001. – 424 с.

Інформаційні ресурси в мережі Інтернет

- | | | |
|----|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Вища фізика | http://www.acmephysics.narod.ru |
| 7 | Неизвестная физика - электронная версия книги Машкова В.В. | http://www.neofizika.narod.ru |
| 11 | Природа & людина | http://nh.at.ua |
| 14 | Санкт-Петербургская образовательная сеть по физике | http://www.phys.spbu.ru/~monakhov/ |
| 15 | Сборник научно-популярных статей по физике и астрономии | http://www.enlt.narod.ru |
| 16 | Странная физика | http://ph.narod.ru |
| 17 | Физика в анимациях | http://physics.nad.ru |

- 18 Фізика для всіх <http://fizika-abc.at.ua>
- 22 Фізична енциклопедія <http://www.phys-encyclopedia.net/index.html>
- 23 Енциклопедія фізики і техніки <http://www.femto.com.ua/>
- 24 Фізикам на допомогу fizikall.ucoz.ru
- 25 Фізика і природознавство http://nh.at.ua/dir/osvitnyo_informaciy_ni_resursy/zikave/9
- 26 Вся фізика <http://all-fizika.com/>

ЗМІСТ

Стор.

Вступ	
Зміст навчальної дисципліни	
Теоретична частина та запитання для самоконтролю	
Тема 10	
Тема 11	
Тема 12	
Тема 13	
Тема 14	
Запитання до поточного контролю (МКР №2)	
Зразки тестових запитань	
Рекомендована література	
Зміст	