

Міністерство освіти України
Національний технічний університет
«Дніпровська політехніка»

І.П.Гаркуша, В.П.Курінний

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА І ТЕРМОДИНАМІКА

Фізика. Навчальний посібник у 7 частинах. Частина 2.
Видання 2-е, виправлене та доповнене.

Дніпро
НТУ «ДП»
2021

УДК [539.19+536.7](075.4)
Г20

Рекомендовано Вченою радою Національного технічного університету «Дніпровська політехніка» як навчальний посібник для студентів всіх технічних спеціальностей (напрямів підготовки). (Протокол № від .).

Гаркуша І.П., Курінний В.П.

Г 20 Молекулярна фізика і термодинаміка. Фізика [Текст]: навч. посібник для студ. закл. вищ. осв. / І.П.Гаркуша, В.П.Курінний. – 2-е вид., випр. та доп. – Д. Національний технічний університет «ДП» , 2021. – 96. с.

Посібник складено у відповідності до програми нормативної дисципліни «Фізика» і є другою з семи частин курсу лекцій тих же авторів, призначених для бакалаврів всіх технічних спеціальностей НТУ «ДП». Виклад супроводжується прикладами розв'язання задач, які полегшують розуміння теоретичного матеріалу.

Може бути корисним студентам денних і заочних відділень, а також викладачам інших закладів вищої освіти.

Зміст

ВСТУП

Предмет молекулярної фізики.....	4
----------------------------------	---

Розділ 1. ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ТА СТАТИС-ТИЧНОЇ МЕХАНІКИ

§ 1. Молекулярно-кінетичні уявлення про речовину	5
§ 2. Рівняння стану ідеального газу	8
§ 3. Основне рівняння кінетичної теорії ідеальних газів. Тиск	10
§ 4. Фізичний зміст абсолютної температури	13
§ 5. Число ступенів вільності молекули. Середня енергія молекул	14
§ 6. Середнє число зіткнень і середня довжина вільного пробігу молекул	17
§ 7. Розподіл Максвелла молекул за швидкостями	20
§ 8. Барометрична формула	28
§ 9. Розподіл Больцмана	29

Розділ 2. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

§ 10. Внутрішня енергія. Кількість теплоти. Робота газу. Перший закон термодинаміки	31
§ 11. Застосування першого закону термодинаміки до газових процесів. Внутрішня енергія і теплоємність ідеального газу	35
§ 12. Адіабатний процес. Рівняння адіабати ідеального газу	40
§ 13. Робота газу в адіабатному процесі	42
§ 14. Теплоємність ідеального газу	44
§ 15. Оборотні і необоротні процеси. Теплові машини і їх ККД. Другий закон термодинаміки	47
§ 16. Цикл Карно	53
§ 17. Статистична вага. Ентропія.	57
§ 18. Ентропія як термодинамічна функція стану	61
§ 19. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса	64

Розділ 3. ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ В ГАЗАХ

§ 20. Дифузія	68
§ 21. Теплопровідність	70
§ 22. В'язкість	71

Розділ 4. РІДИНИ

§ 23. Будова рідин. Поверхневий натяг	73
§ 24. Умови рівноваги на межі рідина - тверде тіло. Змочування	76
§ 25. Тиск під викривленою поверхнею. Формула Лапласа	78
§ 26. Капілярні явища	79
§ 27. Випаровування і кипіння рідин	81
§ 28. Поняття про рідкі кристали	83

Розділ 5. ЕЛЕМЕНТИ ФІЗИКИ ТВЕРДИХ ТІЛ

§ 29. Особливості кристалічного стану. Фізичні типи кристалів	84
§ 30. Короткі відомості про пружні властивості твердих тіл	88

Рекомендована література

.....	93
-------	----

ВСТУП

Предмет молекулярної фізики.

Молекулярна фізика вивчає фізичні властивості тіл в різних агрегатних станах в залежності від їх молекулярної будови, сил взаємодії і характеру теплового руху молекул.

У *механіці* рух тіла однозначно визначається заданими начальними умовами і силами, що діють на тіло під час його руху, наприклад, силою тяжіння, силою тертя і т.д. Знаючи всі ці величини, можна обчислити положення тіла в будь-який інший момент часу після початкового часу, його швидкість і прискорення. Такі явища описуються *динамічними закономірностями*. Типовим прикладом використання динамічних закономірностей є рух тіла по похилій площині, розрахунок польоту ракети, рух планети навколо Сонця і т.д.

Однак, такий підхід неможливий для опису руху макроскопічних систем, що складаються з дуже великого числа частинок. Наприклад, в 1 см^3 газу за нормальних умов міститься колосальна кількість молекул - $2,69 \cdot 10^{19}$. Кожна молекула при цьому зазнає приблизно мільярд зіткнень за одну секунду, в результаті чого постійно змінюється її швидкість, а шлях молекули є дуже складною ламаною лінією.

Розрахувати такий шлях практично неможливо, тому що для цього треба було б знати шляхи і швидкості всіх інших молекул. Таке завдання технічно нездійснене. Але якби навіть і вдалося провести такі розрахунки, то ніякої користі від цього не було б, тому що в *фізичних явищах, що визначаються дією величезного числа частинок, виникають нові якісні особливості - статистичні закономірності*. Так, якби вдалося вирішити рівняння руху всіх $2,69 \cdot 10^{19}$ молекул, то з цього не можна було б отримати навіть найпростішого закону Бойля-Маріотта.

Закони молекулярної фізики не можна звести до законів механіки. Рух кожної частинки строго обумовлений причинами, він підлягає законам механіки. Але завдяки величезній кількості зіткнень, швидкість частинки зазнає стільки змін, що практично не залежить від початкових умов. Такий безладний хаотичний рух молекул називається тепловим. Фундаментальна властивість теплового руху - його здатність «змушувати» речовину макроскопічних тіл «забувати» свій початковий стан. Так, якщо в посудину впустити певну кількість газу, то в ізольованій системі через деякий час встановлюється стан, при якому всі параметри системи залишаються постійними. Такий стан називається *стаціонарним*. Після встановлення стаціонарного стану тиск визначиться з рівняння Клапейрона-Менделєєва і ніяк не буде залежати від того, які були початкові швидкості молекул, напрямки їх руху і т.д.. Спостерігати за окремими молекулами неможливо. Ми можемо спостерігати лише результати колективної дії частинок без урахування динаміки окремих частинок.

Існує **два методи** вивчення властивостей речовини і фізичних явищ, що відбуваються в макроскопічних тілах, тобто в тілах, що складаються з дуже великої кількості частинок (молекул, атомів, електронів, фотонів і ін.) – *статистичний і термодинамічний*.

Статистичний метод для кожного конкретного тіла з урахуванням властивостей частинок, що утворюють його, і взаємодій між ними створює модель молекулярної будови цього тіла. На основі цих моделей методами математичної статистики (внаслідок великої кількості молекул) пояснюються *властивості тіл, які безпосередньо спостерігаються на досліді* (такі як тиск, температура, в'язкість, теплопровідність і т.п.) як *сумарний, усереднений результат дії окремих молекул*.

На відміну від статистичного методу **термодинамічний метод** не ставить своїм завданням з'ясування внутрішнього механізму явищ, не розглядає конкретні молекулярні картини. Термодинаміка виходить із загальних, встановлених дослідом положень і оперує величинами, що безпосередньо спостерігаються на досліді. Такий опис є можливим завдяки введенню поняття про енергію, способах її передачі і перетворення з одних видів в інші.

Термодинаміка спирається на невелику кількість фундаментальних законів, справедливих завжди і для всіх макроскопічних тел. Відомості про конкретний вигляд тіл (даного газу, рідини або твердого тіла) термодинаміка бере з дослідів (зазвичай у вигляді так званого рівняння стану або залежності фізичних величин від температури, тиску або інших параметрів).

Статистичний і термодинамічний методи доповнюють один одного. Статистичний метод дозволяє визначити параметри системи, які є необхідними в термодинамічному методі для опису процесів, що відбуваються в ній.

Контрольні питання

1. З яких причин динамічний опис системи багатьох частинок є неможливим?
2. Чим відрізняються статистичний і термодинамічний методи опису макросистем?

Розділ 1. ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ТА СТАТИСТИЧНОЇ МЕХАНІКИ

§ 1. Молекулярно-кінетичні уявлення про речовину

Згідно молекулярно-кінетичних уявлень будь-яке тіло (тверде, рідке або газоподібне) складається з найдрібніших відокремлених частинок, що називаються молекулами.

Молекула - це найменша частинка речовини, яка зберігає його хімічні властивості.

Молекули перебувають у безперервному безладному, хаотичному русі, інтенсивність якого залежить від температури тіла. Такий рух молекул називається *тепловим*.

Маса і розміри молекул. Відносна молекулярна маса M_r даної речовини - це безрозмірна величина, що дорівнює відношенню маси молекули цієї речовини до $1/12$ маси атома вуглецю ^{12}C .

Маса, що дорівнює $1/12$ маси атома вуглецю ^{12}C , називається *атомною одиницею маси (а.е.м.)*.

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Таким чином, маса молекули дорівнює

$$m_0 = M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Однією з основних одиниць СІ є одиниця кількості речовини, яка називається *молем*.

Моль - кількість речовини, в якій міститься число частинок, що дорівнює числу Авогадро N_A :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль.}$$

Цими частинками можуть бути атоми, молекули, електрони, фотони або інші структурні одиниці.

Масу моля позначають буквою M і називають *молярною масою*. Маса моля, яка виражена в грамах, чисельно дорівнює відносній молекулярній масі M_r . Ці маси наведені в періодичній системі елементів Менделєєва, де у кожного елемента перше число - порядковий номер, а друге - молярна маса в г/моль. Молярна маса M має в СІ розмірність кг/моль. отже

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Приклад 1.1. Визначити масу моля вуглекислого газу CO_2 .

$$M_{\text{CO}_2} = (12 + 2 \cdot 16) \cdot 10^{-3} = 44 \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль).}$$

Оцінку лінійних розмірів (діаметра) молекул можна отримати на прикладі води. За таблицею Менделєєва маса моля H_2O

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль.}$$

Густина води в рідкому стані $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Звідси об'єм одного моля води

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

Один моль будь-якої речовини містить одне і те ж число N_A молекул (число Авогадро). Тоді об'єм, що припадає на одну молекулу води

$$V_1 = V_{\text{H}_2\text{O}} / N_A \approx 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

У рідинах і твердих тілах молекули розміщуються майже впритул один до одного, тобто V_1 є об'єм молекули води. Звідси випливає, що лінійні розміри (діаметр) молекули приблизно дорівнює

$$D \approx \sqrt[3]{V_1} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,3 \text{ нм.}$$

Молекули інших простих речовин мають розміри того ж порядку.

Термодинамічні параметри. Будемо називати будь-яке макроскопічне тіло або сукупність тіл, що можуть обмінюватися енергією між собою та зовнішнім середовищем, *термодинамічною системою*. Фізичні величини, які характеризують стан системи, називаються *термодинамічними параметрами* або *параметрами стану*. Такими величинами є маса m , молярна маса M , об'єм V , тиск p і температура T .

Найпростішим агрегатним станом речовини є газоподібний, тому звичайно виклад молекулярної фізики починають з розгляду властивостей газів.

Розглянемо докладніше основні параметри стану газів. Не зупиняючись на масі і об'ємі (об'єм газу завжди збігається з об'ємом посудини, в якій він знаходиться), визначимо параметри p і T .

Тиск p . Завдяки тепловому руху своїх частинок газ тисне на стінки судини, яка містить його. Тиск - одна з основних властивостей газу. Саме своїм тиском газ найчастіше і виявляє свою присутність. Тиском називається скалярний параметр, що вимірюється експериментально, і чисельно дорівнює середній силі, яка діє на одиницю площі поверхні за нормаллю до неї:

$$p = \frac{F_n}{S},$$

або в загальному випадку

$$p = \frac{dF_n}{dS}.$$

Одиниця тиску в СІ – паскаль (Па)

$$1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па}.$$

Тиск стовпа ртуті висотою 760 мм називається нормальним атмосферним тиском (1 атм). Ця позасистемна одиниця дорівнює

$$760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Тиск має важливу властивість: в стані рівноваги в газі, що не перебуває в зовнішньому полі, тиск p завжди однаковий в усіх ділянках середовища.

Температура T . Це поняття не є простим, хоча в повсякденному житті використовується дуже часто, і до нього ми звикли. Фізичний зміст температури буде викладено в подальшому. Тут же ми зупинимось на одній властивості температури.

Якщо помістити шматок нагрітого металу на лід, то лід буде плавитися, а метал - охолоджуватися. Між двома тілами відбувається теплообмін, внутрішня енергія одного тіла зменшується, а енергія іншого збільшується. У розглянутому прикладі енергія нагрітого металу зменшується, а енергія льоду збільшується.

З двох контактуючих тіл температура більша у того тіла, від якого теплота переходить до іншого.

Таким чином підкреслюється *властивість температури визначати напрям теплового обміну.*

При нагріванні змінюються майже всі фізичні властивості тіл: довжина, об'єм, тиск, пружні властивості, електропровідність і т.д. Цим користуються для експериментального вимірювання температури.

При цьому вибирається певне термометричне тіло і відбувається градування температурної шкали. Найбільш поширеною в техніці і в побуті є *стоградусна шкала Цельсія*. Ділянка цієї шкали між точками замерзання і кипіння води за нормального атмосферного тиску ділиться на 100 однакових частин. Така частина називається градусом Цельсія (позначається t °С). Таким чином, точка замерзання води відповідає 0 °С, а точка кипіння + 100 °С.

У США та в деяких інших країнах використовують також шкалу Фаренгейта (позначається t °F). За нуль своєї шкали Г. Фаренгейт прийняв найнижчу тем-

пературу, яку він міг відтворити в своїй лабораторії - точку плавлення суміші солі і льоду. Точці замерзання води в цій шкалі відповідає температура + 32 °F, а температура кипіння води + 212 °F. Зв'язок температур в шкалах Фаренгейта і Цельсія дається формулою

$$t \text{ } ^\circ\text{F} = 32 + (9/5) t \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1.1)$$

У фізиці користуються *абсолютною шкалою температур T* (шкалою Кельвіна), яка не залежить від термометричного тіла, а встановлюється на основі законів термодинаміки. Одиниця термодинамічної температури - кельвін (К) є однією з основних одиниць СІ. Величина одного градуса в шкалі Кельвіна (позначається К) збігається з градусом Цельсія, а за нижню межу шкали – абсолютний нуль - взята температура, за якої припиняється тепловий рух молекул (крім їхніх нульових коливань) та зникає тиск речовини на стінки посудини.

Температуру $t \text{ } ^\circ\text{C}$ за Цельсієм, визначену ртутним термометром, можна перевести в абсолютну температуру за допомогою співвідношення

$$T \text{ К} = t \text{ } ^\circ\text{C} + 273,15. \quad (1.2)$$

Таким чином, *абсолютному нулю температури* $T = 0 \text{ К}$ в стоградусній шкалі відповідає температура $t = - 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Це значення було встановлено дослідним шляхом.

Приклад 1.2 .. Наведемо деякі температури, які спостерігаються в природі.

Внутрішність гарячих зірок	10^9 К
Термоядерна реакція	10^8 К
Внутрішність Сонця	10^7 К
Поверхня Сонця	10^4 К
Газова турбіна	10^3 К
Кипіння води	373, 15 К
Замерзання води	273, 15 К
Зріджування азоту	77 К
Зріджування гелію	4 К
Температура всесвіту (сьогодні)	2, 73 К
Найнижча досягнута температура	$2 \cdot 10^{-8} \text{ К}$.

§ 2. Рівняння стану ідеального газу

Дослід показує, що в звичайних умовах (тобто при далеких від абсолютного нуля температурах і тисках, не надто перевищують атмосферний) гази, на відміну від рідин і твердих тіл, займають весь наданий їм вільний об'єм і відносно легко стискаються. Отже, сили притягування між молекулами газу повинні бути дуже малими, а самі молекули займають лише невелику частину об'єму посудини. Це дозволяє з хорошою точністю користуватися моделлю ідеального газу.

Ідеальний газ – найпростіша фізична модель реального газу. Газ називається ідеальним, якщо:

1) сумарний об'єм молекул мізерно малий у порівнянні з об'ємом посудини, в якій поміщений газ;

2) взаємодія між молекулами дуже мала, вони взаємодіють між собою тільки під час зіткнень, які носять характер пружного удару

При таких припущеннях молекули можна вважати матеріальними точками, які є абсолютно вільними, тобто рухаються прямолінійно і рівномірно, як завжди рухаються тіла, які не піддаються дії будь-яких сил.

Дослідним шляхом встановлено, що будь-яка система, надана сама собі, через деякий час приходиться в *стан рівноваги*. При цьому вирівнюються температури і тиски окремих частин системи, так що макроскопічні параметри системи приймають певні і постійні значення.

У рівноважному стані між параметрами системи є певний зв'язок: задані два параметра системи (наприклад, температура і об'єм) однозначно визначають третій (в даному випадку - тиск). Математично цей зв'язок можна описати *рівнянням стану* $F(V, p, T) = 0$. Конкретний вид функції F залежить від властивостей системи.

Експерименти показали, що при звичайних умовах, тобто при кімнатній температурі і атмосферному тиску, параметри стану таких газів, як кисень і азот, підкоряються рівнянню

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (2.1)$$

Його називають *рівнянням стану ідеального газу* або рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Тут R – молярна газова стала:

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (2.2)$$

Особливо добре задовольняють це рівняння гелій і водень.

Помножимо і розділимо праву частину рівняння (2.1) на сталу Авогадро N_A :

$$pV = \frac{m}{M} N_A \frac{R}{N_A} T.$$

Число молей $\frac{m}{M}$, помножене на число Авогадро N_A , дасть число молекул N , що містяться в масі m газу

$$N = \frac{m}{M} N_A. \quad (2.3)$$

Розділивши це число на об'єм V газу, отримаємо число молекул в одиниці об'єму (концентрацію), яке позначають буквою n .

$$n = \frac{N}{V}. \quad (2.4)$$

Відношення двох констант R/N_A дає важливу для всіх розділів фізики нову константу k , яку називають звану *сталою Больцмана*:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}. \quad (2.5)$$

В результаті отримаємо ще одну форму запису рівняння стану ідеального газу:

$$p = nkT. \quad (2.6)$$

Приклад 2.1. В посудині ємністю 20 л за нормальних умов міститься азот. Визначити: 1) кількість речовини ν ; 2) масу m азоту; 3) концентрацію n його молекул в посудині; 4) густину азоту в цих умовах.

1) З рівняння стану ідеального газу $pV = \frac{m}{M}RT$ визначимо число ν молей (кількість речовини):

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 273,15} = 0,89 (\text{моль}).$$

2) З огляду на те, що молярна маса азоту $M = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, одержимо $m = \nu M = 0,89 \cdot 28 \cdot 10^{-3} = 24,9 \cdot 10^{-3}$ (кг) = 24,9 г.

3) З рівняння стану, записаного у вигляді $p = nkT$, визначимо концентрацію

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273,15} = 2,69 \cdot 10^{25} (\text{м}^{-3}).$$

4) За визначенням густина

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Її можна визначити з рівняння стану ідеального газу

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 273,15} = 1,25 \text{ кг/м}^3$$

§ 3. Основне рівняння кінетичної теорії ідеальних газів. Тиск газу на стінку посудини

Виходячи з молекулярно-кінетичних уявлень, розкриємо походження і фізичний зміст такого параметра, який безпосередньо спостерігається на досліді - тиску.

Молекули газу вдаряють об стінку посудини, в якому він міститься, і тим самим створюють тиск газу на стінку.

Тиск, що зазнає стінка посудини, визначається силами, які виникають при зіткненні молекул з цією стінкою.

Нехай деяка молекула рухається в посудині зі швидкістю \mathbf{v} (рис. 1). Швидкість можна розкласти на три складових, одна з яких \mathbf{v}_x є перпендикулярною до стінки посудини (рис. 1). Після зіткнення зі стінкою, яке будемо вважати абсолютно пружним, молекула змінить тільки напрямок складової швидкості \mathbf{v}_x на зворотний. Чисельне значення цієї складової при цьому не зміниться. Отже, приріст імпульсу молекули дорівнюватиме

$$-m\mathbf{v}_x - (m\mathbf{v}_x) = -2m\mathbf{v}_x, \quad (3.1)$$

(корисно нагадати, що приріст - це різниця між кінцевим і початковим значеннями).

Такий самий імпульс, але в протилежному напрямку ($2m\mathbf{v}_x$) отримає під час удару стінка відповідно до закону збереження імпульсу.

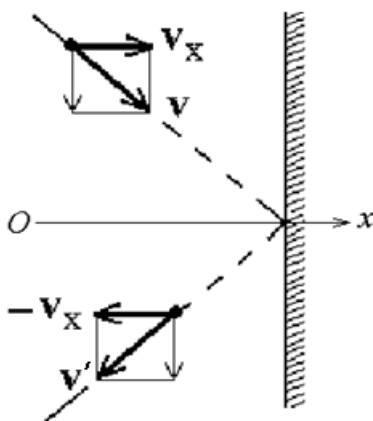


Рис. 1.

Нехай тепер на деяку площадку ΔS стінки (рис. 2) в одиницю часу потрапляє N молекул, у яких складові швидкості, перпендикулярні до ΔS , дорівнюють v_x .

Виділимо подумки похилий круговий циліндр з площею основи ΔS і твірною v . Нехай всі молекули рухаються тільки вздовж осі цього циліндра і стикаються зі стінкою. За одну секунду до стінки дійдуть ті молекули, які відстоять від неї не далі, як на v , тобто ті, що містяться в об'ємі циліндра.

Об'єм циліндра дорівнює добутку площі основи ΔS на висоту h . Висота, як видно з рис.2, дорівнює $h = v \cos \alpha$, де α – кут між віссю циліндра та віссю Ox . В свою чергу $v_x = v \cdot \cos \alpha$.

Таким чином об'єм циліндра становить $V = \Delta S h = \Delta S v \cos \alpha = \Delta S v_x$.

Якщо в одиниці об'єму міститься n молекул, то їх число в об'ємі V :

$$n \Delta S v_x.$$

З них тільки половина потрапляє на площадку ΔS . Решта в силу повної хаотичності руху молекул рухаються не до стінки, а від неї. Отже, в одиницю часу об'єму ΔS вдаряється $N = n v_x \Delta S / 2$ молекул.

За другим законом Ньютона сила, що діє на матеріальну точку, дорівнює швидкості зміни імпульсу матеріальної точки. Що стосується даного випадку, то сила, що діє на стінку, дорівнює імпульсу, що надається стінці в одиницю часу. З урахуванням імпульсу $2 m v_x$, отриманого стінкою, маємо для сили, що діє перпендикулярно до площадки

$$F_x = 2 m v_x N = n m v_x^2 \Delta S. \quad (3.2)$$

За визначенням тиск p дорівнює відношенню чисельного значення сили, що діє на ділянку поверхні тіла по нормалі до нього, до величини площі:

$$p = \frac{F}{\Delta S}. \quad (3.3)$$

Отже, тиск газу на стінку дорівнює

$$p = \frac{F_x}{\Delta S} = n m v_x^2. \quad (3.4)$$

Таким був би тиск газу, якби всі молекули мали однакові складові швидкостей v_x .

Насправді швидкості молекул є різними. Розділимо молекули на групи так, щоб молекули кожної групи мали приблизно однакові швидкості. Нехай з числа n молекул, що містяться в одиниці об'єму, n_1 молекул мають швидкості v_1 , n_2 молекул - швидкості v_2 , ..., n_i молекул - швидкості v_i і т.д.

Очевидно,

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n. \quad (3.5)$$

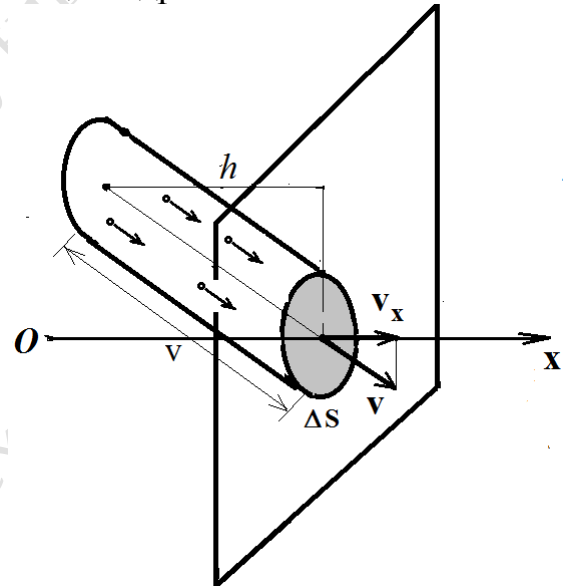


Рис. 2.

Тиск p_x газу на якусь площинку ΔS , перпендикулярну до осі Ox , дорівнює сумі тисків, які зазнає площинка з боку кожної з груп молекул:

$$p_x = n_1 m v_{x1}^2 + n_2 m v_{x2}^2 + n_3 m v_{x3}^2 + \dots = m \sum n_i v_{xi}^2. \quad (3.6)$$

Аналогічно тиск на будь-яку площинку перпендикулярну до осей Oy і Oz , визначиться рівностями

$$p_y = n_1 m v_{y1}^2 + n_2 m v_{y2}^2 + n_3 m v_{y3}^2 + \dots = m \sum n_i v_{yi}^2. \quad (3.6, a)$$

$$p_z = n_1 m v_{z1}^2 + n_2 m v_{z2}^2 + n_3 m v_{z3}^2 + \dots = m \sum n_i v_{zi}^2. \quad (3.6, б)$$

Відповідно до закону Паскаля, який є наслідком хаотичності молекулярних рухів, тиск газу в будь-якому напрямку має бути одним і тим же, тобто

$$p_x = p_y = p_z = p. \quad (3.7)$$

Складемо праві і ліві частини рівнянь (3.6), (3.6, a) і (3.6, б).

$$p_x + p_y + p_z = 3p = m \sum n_i (v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2).$$

Оскільки сума квадратів проекцій вектора на три координатні осі дорівнює квадрату модуля цього вектора

$$v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2 = v_i^2,$$

то

$$3p = m \sum n_i v_i^2. \quad (3.8)$$

Величина $\sum n_i v_i^2$ - це сума квадратів швидкостей всіх молекул в одиниці об'єму.

Введемо середнє значення квадрата швидкості молекул. Як було вже покладено вище:

n_1 молекул в одиниці об'єму мають швидкості v_1 ,

n_2 молекул в одиниці об'єму мають швидкості v_2 ,

.....

n_i молекул в одиниці об'єму мають швидкості v_i .

За визначенням середнього

$$\langle v^2 \rangle = \frac{n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \dots + n_i v_i^2}{n} = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}. \quad (3.9)$$

У чисельнику стоїть сума квадратів швидкостей усіх n молекул газу, в знаменнику – їх кількість (в одиниці об'єму) . Корінь квадратний із середнього значення квадрата швидкостей називають *середньою квадратичною швидкістю молекул*

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (3.10)$$

Остаточно з (3.8) і (3.9) отримаємо

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle. \quad (3.11)$$

Оскільки маса всіх молекул покладається однаковою, у формулі (3.11) m можна внести під знак середнього. Розділивши і помноживши на 2, отримаємо

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{ном} \rangle. \quad (3.12)$$

Величина $\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \langle \varepsilon_{ном} \rangle$ являє собою середню кінетичну енергію поступального руху однієї молекули газу.

Таким чином, *тиск дорівнює двом третинам середньої кінетичної енергії поступального руху молекул, що містяться в одиниці об'єму газу.*

Рівняння (3.12) називається *основним рівнянням кінетичної теорії газів*. Воно встановлює зв'язок між молекулярними величинами (маса і швидкість молекул) і величиною тиску, що характеризує газ як ціле, і безпосередньо вимірюється на досліді.

§ 4. Фізичний зміст абсолютної температури

З порівняння отриманих рівнянь (2.6) і (3.12)

$$p = nkT \text{ і } p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$$

отримаємо

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (4.1)$$

Ця формула розкриває фізичний зміст абсолютної температури T : *температура T пропорційна середній кінетичній енергії поступального руху молекул*. Таким чином, абсолютна температура T є мірою енергії руху молекул і характеризує інтенсивність їх теплового руху.

Слід зазначити, що середня енергія молекул залежить тільки від температури і не залежить від маси молекул. Якщо, наприклад, змішати кілька газів, наприклад водень H_2 , кисень O_2 і газ з молекулами, в сотні разів більш важкими, ніж молекули водню, то за умови, що суміш буде перебувати в стані рівноваги, середня кінетична енергія молекул всіх газів буде однаковою. Важкі молекули будуть рухатися з малими швидкостями, такими, щоб їх середня кінетична енергія якраз дорівнювала енергії легких молекул.

Якщо привести в контакт два гази з різними температурами (різними значеннями середньої кінетичної енергії поступального руху молекул $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$), то через деякий час значення $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$ стануть однаковими. Відбудеться це вирівнювання завдяки тому, що молекули обох газів, стикаючись одна з одною, обмінюються енергією. При цьому швидкі молекули сповільнюються, а повільні починають рухатися швидше. Температури газів вирівнюються.

Абсолютна температура T не може бути від'ємною, тому що згідно (4.1) вона пропорційна енергії $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$, яка не може бути від'ємною. Значення $T = 0$ називається абсолютним нулем температури. При абсолютному нулі припиняється тепловий рух молекул (крім їхніх нульових коливань).

Відповідно до сучасних уявлень температура нуль кельвін недосяжна (так званий *третій закон термодинаміки*).

З формули (4.1) видно, що температура, так само, як тиск, визначається середньою кінетичною енергією молекул ідеального газу. Тому температура, як і тиск, є статистичною величиною. Вона визначається рухом величезної кількості молекул. Не можна говорити про температуру однієї або небагатьох молекул.

Приклад 4. 1. Визначимо середню кінетичну енергію поступального руху молекул ідеального газу: а) при температурі 1 К; б) за нормальних умов; в) при температурі 10^3 К. Відповідь виразимо в одиницях енергії, які називаються електронвольтами, $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

$$а) \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT = 2,07 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ eV}.$$

$$б) \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 5,65 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ eV}.$$

$$в) \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 2,07 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 0,13 \text{ eV}.$$

Як бачимо, енергії, пов'язані з хаотичним рухом молекул, дуже малі.

Приклад 4. 2. Як зміниться температура газу, якщо з нього видалити найповільніші молекули?

Щоб відповісти на поставлене запитання, треба подивитися, як зміниться середня кінетична енергія руху молекул. Якщо вилучити з газу найбільш повільні молекули, повна кінетична енергія всіх молекул зменшиться, а температура газу підвищиться, так як збільшиться середня енергія.

§ 5. Число ступенів вільності молекули. Середня енергія молекул

Якщо молекула складається з одного атома, то її зручно розглядати як матеріальну точку. Але у випадках, коли молекула складається з двох, трьох і більше атомів такий опис є недостатнім. У зв'язку з цим вводиться поняття числа ступенів вільності молекул.

Числом і ступенів вільності молекули називається найменше число незалежних координат, що визначають її положення, конфігурацію і можливий рух в просторі.

Оскільки зміні з часом будь-якої координати відповідає який-небудь рух тіла, число ступенів вільності молекули можна визначити як число незалежних рухів, які вона може здійснювати.

При русі точки вздовж прямої лінії для оцінки її стану необхідно знати одну координату, тобто точка має один ступінь вільності. Якщо точка рухається по площині, її становище характеризується двома координатами; при цьому точка має два ступеня вільності. Положення точки в просторі визначається трьома координатами.

Молекули, які складаються з одного атома і вважаються матеріальними точками, мають три ступеня вільності (інертні гази, наприклад, аргон, гелій). Вектор швидкості молекули має три компоненти v_x , v_y , v_z , які статистично рівно вірогідні (рис. 3).

Двоатомну молекулу, наприклад, молекулу водню H_2 , азоту N_2 і ін., можна представити у вигляді системи, що складається з двох атомів, розміщених на деякій відстані один від одного (рис.4). Якщо відстань між атомами не змінюється (такі молекули називаються «жорсткими»), то така система має п'ять ступенів вільності,

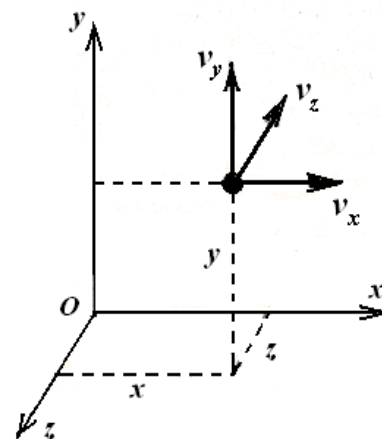


Рис. 3.

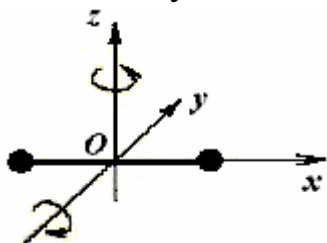


Рис.4

$i = 5$. Дійсно, положення і конфігурація такої молекули визначається: трьома координатами її центра мас, якими визначається поступальний рух молекули як цілого, і двома координатами (кутами повороту), що визначають можливі обертання молекули навколо осей Oy і Oz . Опис обертання щодо третьої осі, яка збігається з віссю молекули, не має сенсу, тому що атоми ми представляємо матеріальними точками, обертання яких не відбувається.

Прийнято говорити, що двохатомна молекула має три поступальні і два обертальні ступеня вільності.

Неважко бачити, що трьохатомні молекули мають 6 ступенів вільності: три ступеня вільності поступального руху і три ступеня вільності обертання навколо осей Ox , Oy і Oz (рис. 5).

Це число ступенів вільності не зміниться при переході до молекул, що складаються з 4, 5, ..., n атомів.

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією газів рух молекул носить хаотичний характер; ця хаотичність відноситься до всіх видів руху молекули. Жоден з видів руху не має переваги перед іншим.

Ми бачили, що середня кінетична енергія поступального руху молекул дорівнює $\frac{3}{2}kT$ і що поступальному рухові відповідають три ступеня вільності.

Отже, на один ступінь вільності припадає енергія $\frac{1}{2}kT$. Але всі види руху рівноправні. Молекули стикаються, і при цьому може статися так, що енергія поступального руху перейде в енергію обертального руху. Тому на кожен з обертальних ступенів вільності має припадати в середньому така сама кількість енергії $\frac{1}{2}kT$.

Це твердження відоме як **закон Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності**.

Якщо система молекул знаходиться в тепловій рівновазі при температурі T , то середня кінетична енергія рівномірно розподілена між усіма ступенями вільності і для кожного ступеня вільності молекули вона дорівнює $\frac{1}{2}kT$.

Якщо двохатомна молекула є пружною, то можливі коливання атомів (рис. 6) і необхідний ще один ступінь вільності (відстань між атомами). Його називають коливальним.

Тому до трьох поступальних (координати центра мас) і двох обертових (кути повороту) ступенів вільності треба додати ще один коливальний ступінь вільності (відстань між атомами), так що повне число ступенів вільності стане дорівнювати шести.

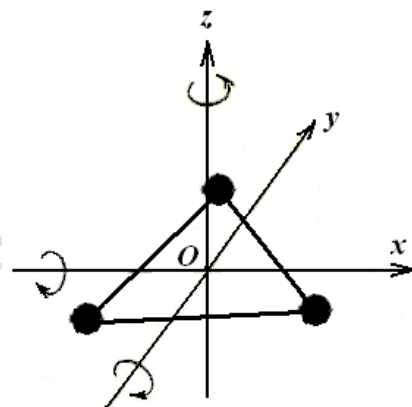


Рис. 5.

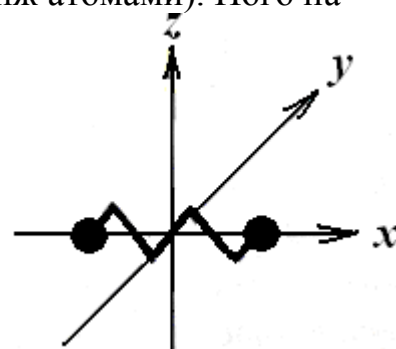


Рис. 6.

Якщо молекула складається з n атомів, не жорстко пов'язаних між собою, то вона має $3n$ ступенів вільності, тому що кожен атом має три ступеня вільності. З цього числа три ступеня вільності є поступальними і три обертальними (за винятком випадку, коли атоми розміщені на одній прямій).

Таким чином, нелінійна n -атомна молекула має в загальному випадку

$$i_{\text{кол}} = 3n - 6 \quad (5.1)$$

коливальних ступенів вільності.

Отже, для трьохатомної молекули число коливальних ступенів вільності дорівнює $i_{\text{кол}} = 3 \cdot 3 - 6 = 3$, для чотирьохатомної: $i_{\text{кол}} = 3 \cdot 4 - 6 = 6$ і т.д.

Зіткнення молекул може породити і коливальний рух в них, так що закон рівнорозподілу відноситься також і до коливальних ступенів вільності молекул. Але при коливаннях молекула буде мати як кінетичну енергію коливань, так і потенціальну. В теорії коливань доводиться, що при коливальному русі середні значення кінетичної і потенціальної енергій рівні між собою. Тому *коливальним ступеням вільності слід приписувати подвоєну енергію kT*

Тоді середня енергія молекули буде дорівнювати

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (5.2)$$

де i - сума числа поступальних ($i_{\text{пост}}$), обертальних ($i_{\text{оберт}}$) і подвоєного числа коливальних ($i_{\text{кол}}$) ступенів вільності

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{оберт}} + 2 i_{\text{кол}}. \quad (5.3)$$

Закон рівнорозподілу отриманий на основі класичних (неквантових) уявлень про характер руху молекул. Тому він є наближеним і порушується в тих випадках, коли стають істотними квантові ефекти.

Приклад 5.1. Визначити середню кінетичну енергію обертального руху молекул оксиду вуглецю CO при температурі $T = 500$ К.

Хімічна формула оксиду вуглецю показує, що молекула цього газу містить два атоми. Число обертальних ступенів вільності для двоатомних молекули дорівнює двом і, оскільки на кожен ступінь вільності припадає в середньому енергія, рівна $\frac{1}{2} kT$, отримаємо

$$\langle \varepsilon_{\text{оберт}} \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT = 6,9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Приклад 5.2. Газ складається з жорстких двоатомних молекул, концентрація яких $n = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. При деякій температурі середня кінетична енергія молекули дорівнює $\langle \varepsilon \rangle = 2 \cdot 10^{-20}$ Дж. Який тиск такого газу?

Приклад підібраний так, щоб підкреслити важливу особливість - тиск визначається тільки поступальними ступенями вільності. У даних молекул число ступенів вільності $i = 5$ (3 пост + 2 оберт), отже, на поступальну енергію припадає $\frac{3}{5} \langle \varepsilon \rangle$. Відповідно до основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle.$$

Звідки тиск

$$p = \frac{2}{3} n \frac{3}{5} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{5} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{5} 3 \cdot 10^{25} \cdot 2 \cdot 10^{-20} \text{ Па} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ Па} .$$

Приклад 5.3. Чому дорівнюють середні кінетичні енергії поступального і обертального руху всіх молекул, які містяться в $m = 2$ кг водню при температурі $T = 400$ К?

Будемо вважати водень ідеальним газом. Молекула водню двохатомна, зв'язок між атомами вважаємо жорстким, тобто коливальних ступенів вільності не враховуємо. Тоді число ступенів вільності молекули водню $i = 5$. В середньому на одну ступінь вільності доводиться енергія $\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} kT$, де k - стала Больцмана, T - абсолютна температура.

Поступальному руху приписується три ($i_{\text{п}} = 3$), а обертальному руху двохатомної молекули - два ($i_{\text{оберт}} = 2$) ступеня вільності. Середні енергії

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad \langle \varepsilon_{\text{оберт}} \rangle = \frac{2}{2} kT .$$

Число молекул в довільній масі газу $N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A$, де ν - число молей, N_A - постійна Авогадро.

Тоді середня кінетична енергія поступального руху всіх молекул водню дорівнюватиме

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT \cdot N = \frac{3m}{2M} RT ,$$

де $R = kN_A$ - газова постійна.

Аналогічно середня кінетична енергія обертального руху молекул водню

$$\langle \varepsilon_{\text{оберт}} \rangle = \frac{m}{M} RT$$

Підставляючи числові значення, отримаємо

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 4,99 \cdot 10^6 \text{ Дж} . \quad \langle \varepsilon_{\text{об}} \rangle = 3,32 \cdot 10^6 \text{ Дж} .$$

§ 6. Середнє число зіткнень і середня довжина вільного пробігу молекул

Молекули газу, перебуваючи в тепловому русі, постійно стикаються. «Зіткнення» не слід розуміти буквально - це процес взаємодії між молекулами, в результаті якого молекули змінюють напрямок свого руху і модуль швидкості.

Хоча молекули не можна розглядати як жорсткі кульки, зручним виявляється поняття ефективного діаметра молекул d . Під ним розуміють мінімальну відстань, на яке зближуються при зіткненні центри двох молекул (рис.7).

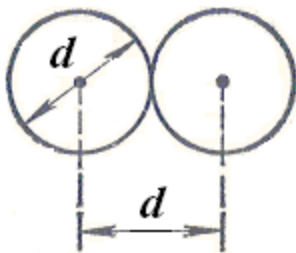


Рис. 7.

Зі збільшенням енергії руху молекул (з підвищенням температури) їх ефективний діаметр d зменшується. Для більшості газів значення d лежать в межах від 0,2 до 0,5 нм. Величина $\sigma = \pi d^2$ називається *ефективним поперечним перерізом зіткнення молекул*.

Шлях молекули в газі є ламаною лінією (рис. 8), кожен злам траєкторії відзначає місце зіткнення. Відстань, яку молекула проходить між

двома послідовними зіткненнями, називається *довжиною вільного пробігу* λ . Так як молекул в газі надзвичайно багато, то відстані між двома черговими зіткненнями змінюються випадковим чином, і тому слід говорити тільки про середнє значення цієї величини $\langle \lambda \rangle$.

Визначимо середнє число $\langle z \rangle$ зіткнень, які зазнає молекула в одиницю часу. Для цього зробимо такі припущення. Припустимо, що всі молекули, крім однієї, застигли нерухомо на місцях.

Простежимо за рухом виділеної нами молекули. Вдарившись об одну з нерухомих молекул, вона буде летіти прямолінійно доти, поки не зіткнеться з будь-якою іншою нерухомою молекулою.

Це зіткнення станеться в тому випадку, якщо центр нерухомої молекули опиниться від лінії руху на відстані меншій, ніж ефективний діаметр d .

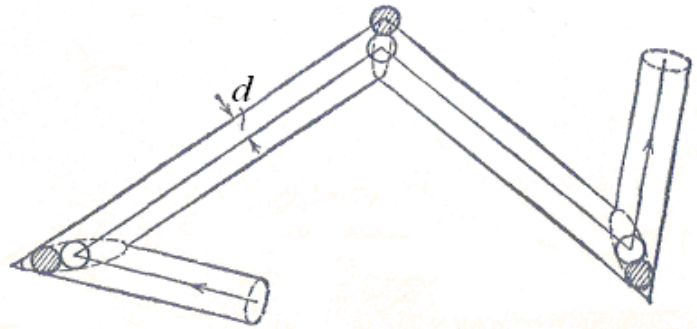


Рис. 8.

В результаті зіткнення молекула змінить напрямок свого руху, після чого знову буде рухатися прямолінійно, поки на її шляху знову не зустрінеться молекула, центр якої знаходиться в межах циліндра радіуса d .

Молекула проходить ламаний шлях, як це показано на рис. 8. Якщо подумки випрямити ламаний циліндр, зображений на рис. 8 (це можна зробити, оскільки $\lambda \gg d$), то отримаємо ситуацію, зображену на рис. 9.

За одну секунду рухома молекула проходить відстань, що дорівнює її середній швидкості $\langle v \rangle$, і зіткнеться з усіма тими молекулами, центри яких розміщені в об'ємі циліндра довжиною $\langle v \rangle$ і радіусом, рівним ефективному діаметру d .

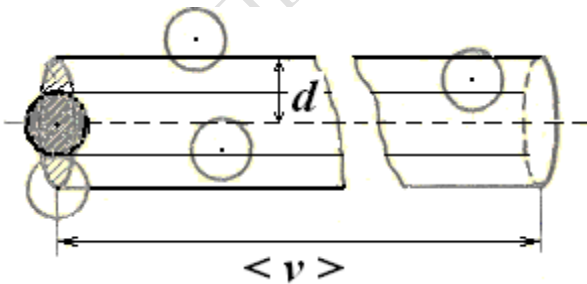


Рис. 9.

Якщо позначити кількість молекул в одиниці об'єму через n , і цю величину помножити на об'єм згаданого циліндра, то число z' зіткнень в одиницю часу рухомої молекули з нерухомими дорівнює

$$\langle z' \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle n. \quad (6.1)$$

Насправді рухається не одна, а всі молекули газу. Це означає, що в вираз для $\langle z' \rangle$ повинна входити не абсолютна (відносно стінок посудини) швидкість молекули, а швидкість її $v_{\text{відн}}$ відносно тих молекул, з якими вона стикається.

Відповідний розрахунок показує, що кількість зіткнень зростає у $\sqrt{2}$ рази.

Відносною швидкістю двох молекул є векторна різниця їх абсолютних швидкостей:

$$v_{\text{відн}} = v_1 - v_2.$$

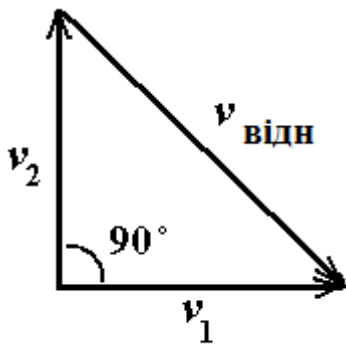


Рис. 10.

Швидкості молекул при їх хаотичному русі спрямовані випадковим чином, тому можна стверджувати, що кут між швидкостями двох молекул змінюється в межах від 0 до 180°. Тоді середнє значення кута між швидкостями двох молекул дорівнює 90°. Звідси (рис. 10) знаходимо

$$v_{\text{відн}}^2 = v_1^2 + v_2^2 = 2 \langle v \rangle^2.$$

Підставляючи в (6.1)

$$v_{\text{відн}} = \sqrt{2} \langle v \rangle,$$

отримаємо для середнього числа зіткнень в одиницю часу

вираз

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle. \quad (6.2)$$

Розділивши середній шлях, який проходить молекула за секунду, тобто $\langle v \rangle$, на число зіткнень z , отримаємо середню довжину вільного пробігу молекул

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (6.3)$$

Приклад 6.1 .. Користуючись формулою (6.3), можна знайти чисельні значення для λ і z . Проведемо розрахунок для азоту за нормальних умов (тиск $\approx 10^5$ Па, температура ≈ 273 К). Ефективний діаметр молекули азоту $d \approx 0,3$ нм, число частинок в одиниці об'єму за нормальних умов $n \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, середня швидкість молекул $\langle v \rangle \approx 500$ м/с. Звідси

$$z = 1,41 \cdot 3,14 \cdot (0,3 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25} \cdot 500 = 4,8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Таким чином, за нормальних умов молекула азоту здійснює в середньому кілька мільярдів зіткнень в секунду.

Середня довжина вільного пробігу молекули за тих же умов $\lambda \approx 100$ нм.

Відповідно до рівняння стану ідеального газу $p = nkT$ при постійній температурі концентрація молекул n пропорційна тиску газу. Тоді довжина вільного пробігу обернено пропорційна тиску газу:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.4)$$

Наведемо значення довжини вільного пробігу молекул повітря при різних тисках (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Тиск, Па	Середня довжина вільного пробігу λ , м
10^5	$7 \cdot 10^{-8}$
10^2	$5 \cdot 10^{-5}$
1	$5 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	$5 \cdot 10^{-1}$
10^{-4}	$5 \cdot 10$

З таблиці видно, що при значному розрідженні газу довжина вільного пробігу молекул може перевершувати розміри посудини. При таких умовах молекула може пролітати через всю посудину і відбиватися від стінок перш, ніж відбудеться зіткнення з іншою молекулою. Таке розрідження називають *вакуумом*.

§ 7. Розподіл Максвелла молекул за швидкостями

При виведенні основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії ми вважали, що молекули мають різні швидкості. Наступне міркування підтверджує це припущення.

Уявімо собі, що всі молекули, що знаходяться у поверхні Землі, мають однакові швидкості, вертикальна складова яких дорівнює u . Ці молекули піднялися би до висоти x , яка визначається умовою:

$$\frac{mu^2}{2} = mgx, \quad \text{тобто до висоти} \quad x = \frac{u^2}{2g},$$

після чого вони повернулися б до Землі з початковою кінетичною енергією, тобто вони поводити себе так, як веде себе будь кинуте вгору тіло.

При таких умовах атмосфера мала б на висоті x різку границю, за межами якої її не було б. Дослід же показує, що атмосфера різкої границі не має. Її густина убуває з висотою за експоненціальним законом. Припущення про рівність швидкостей всіх молекул суперечить, таким чином, досліду.

З огляду на грандіозність числа молекул в молекулярних системах ми не можемо, користуючись законами механіки, провести динамічний опис системи.

Для вирішення задач молекулярної фізики необхідно користуватися статистичними закономірностями, заснованими на теорії ймовірностей.

До терміну *ймовірності*, на відміну від достовірності, вдаються в тих випадках, коли мова йде про випадкові події, тобто такі, які не можна передбачити. Ймовірністю даної випадкової події називають границю, до якої прагне відношення числа дослідів, що призводять до її здійснення, до загальної кількості дослідів:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad (7.1)$$

де i - а подія відбувається N_i разів у N випадках. Так як на практиці N завжди є величиною скінченною, то для обчислення ймовірностей намагаються, щоб N і N_i були досить великими. Тоді можна вважати, що

$$P_i \approx \frac{N_i}{N}. \quad (7.2)$$

Приклад 7.1. Купуючи квиток у трамваї, ми зазвичай задалегідь не знаємо, чи буде його номер парним або непарним. Тому таку подію можна вважати випадковою. Якщо повторювати дослід (купувати квиток) досить багато разів, то приблизно в половині випадків квиток буде мати парний номер. Кажуть, що ймовірність цієї події дорівнює $\frac{1}{2}$.

Кидаючи багато разів монету, ми переконаємося, що в половині випадків вона впаде гербом, поверненим вгору. Це буде тим вірніше, чим більше буде число кидань.

При киданні грального кубика ймовірність того, що випаде 2, дорівнює $\frac{1}{6}$, а ймовірність того, що не випаде 2, дорівнює $\frac{5}{6}$.

Зокрема, швидкість молекул газу внаслідок величезного числа зіткнень з іншими молекулами (мільярди в секунду) є випадковою величиною.

У світі випадковостей є свої так звані статистичні закономірності. Щоб проілюструвати це, звернемося до наступного досліду.

Передня стінка вертикального прямокутного ящика є скляною. В задню стінку рівномірно в шаховому порядку достатньо часто вбиті гвоздики. Внизу ящик розділений перегородками на вузькі однакові вертикальні комірки. Вгорі над гвоздиками в середній частині поміщена воронка (рис. 11).

Через воронку на гвоздики сиплються дрібні частинки (крупа пшона, пісок).

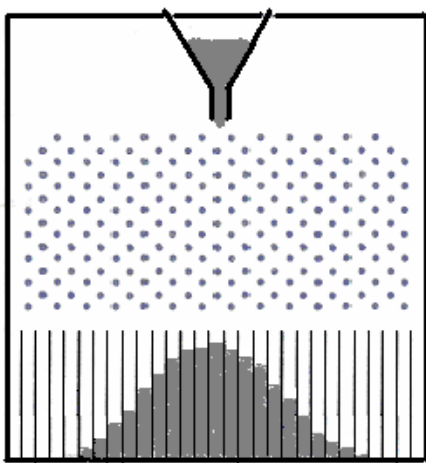


Рис. 11.

Б'ючись об гвоздики, частинки відскакують в сторони і внаслідок випадкового характеру ударів можуть потрапляти в різні комірки.

Спочатку в воронку кидають одну частинку (наприклад, дробинку). Падаючи донизу, вона зазнає багато зіткнень і попадає в якусь комірку.

Ставиться питання: куди потрапить наступна дробинка?

Через безліч випадкових факторів неможливо передбачити, в яку саме комірку вона потрапить.

Якщо багаторазово повторювати дослід, можна виявити, що в різних дослідах дробинка потрапляє в різні відсіки.

Але при дуже великому числі частинок (наприклад, якщо сипати безперервно зерна пшона) виникає цілком певна статистична закономірність розподілу їх по комірках (рис. 11) - найбільша кількість частинок завжди потрапляє в середні відсіки, найменша - в крайні. Ми отримали статистичну криву розподілу.

Такий статистичний розподіл описується так званим законом нормального розподілу (законом Гаусса). Цей закон проявляється у випадках, коли випадкова величина є результатом дії великої кількості різних факторів, здатних вносити з рівною похибкою додатні і від'ємні відхилення. Розподіл ймовірностей в даному прикладі описується функцією

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (7.3)$$

Рівні пшона у всіх відсіках утворюють криву Гаусса $f(x)$ (рис. 12).

Функція розподілу $f(x)$ випадкової величини x (ймовірності попадання в комірку з координатою x) визначає ймовірність цієї величини опинитися в одиничному інтервалі поблизу значення x .

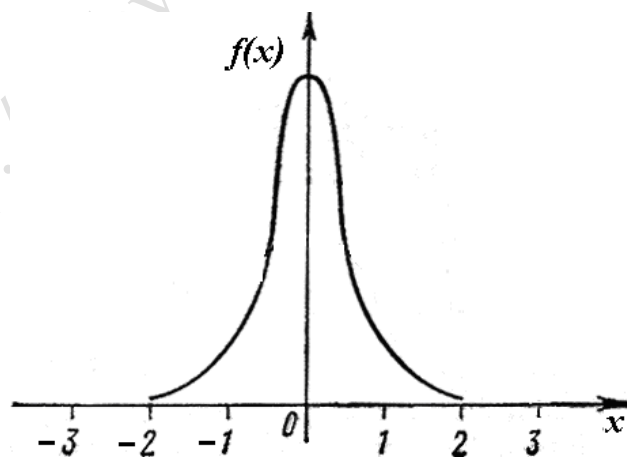


Рис. 12.

З кривої Гаусса випливає, що потрапляння в центральні комірки є більш вірогідним, ніж в крайні, ймовірність падає з віддаленням комірки від центра і, на решті, ймовірності для додатних і від'ємних значень x є симетричною.

Іншим прикладом розподілу Гаусса може бути розподіл випадкових похибок при вимірюванні будь-якої фізичної величини.

Завдяки безладним рухам молекул і завдяки їх взаємним зіткненням, при яких швидкість молекул змінюється випадковим чином, молекули газу якимось чином розподіляються за швидкостями, так що серед них є як дуже швидкі, так і дуже повільні.

Перш, ніж сформулювати закон розподілу молекул за швидкостями, з'ясуємо сутність задачі про розподіл.

Визначити розподіл молекул за швидкостями означає, нібито, визначити число молекул, які мають ту чи іншу задану швидкість.

Однак в такій постановці питання не має змісту, тому що ймовірне число молекул, що мають точно (математично точно) задану швидкість, дорівнює нулю. Адже число різних значень швидкості є нескінченно великим, оскільки швидкість молекул є неперервною величиною. Число ж молекул є скінченним. Тому число молекул, що припадають на частку кожного довільно заданого значення швидкості, дорівнює нулю.

Внаслідок цього питання має бути сформульоване інакше, а саме: скільки молекул, або яка частина молекул із загального числа N має швидкості, що лежать в деякому інтервалі поблизу заданої швидкості. Саме так завжди і ставляться статистичні задачі.

Очевидно, що число dN молекул, швидкості яких лежать в деякому інтервалі від v до $v + dv$ тим більше, чим більше інтервал:

$$dN \sim dv.$$

Ясно також, що dN залежить від самої швидкості, тому що в однакових за величиною інтервалах, але при різних абсолютних значеннях швидкості, число молекул буде різним. Це означає, що коефіцієнт пропорційності в цій формулі має бути функцією $f(v)$. Нарешті, число dN має бути пропорційно повному числу молекул N . Тому формула для величини dN повинна мати вигляд:

$$dN = N f(v) dv.$$

Цю формулу звичайно записують у такому вигляді:

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv. \quad (7.4)$$

Величина $\frac{dN}{N}$ являє собою частку молекул, абсолютні значення швидкостей яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$. Функція $f(v)$ називається функцією розподілу. Зміст функції розподілу ясний з формули (7.4). Справді, при $dv = 1$

$$f(v) = \frac{dN}{N}.$$

Це означає, що $f(v)$ чисельно дорівнює частці молекул, швидкості яких лежать в одиничному інтервалі швидкостей поблизу швидкості v .

Приклад 7.2. Щоб краще уявити собі функцію розподілу розглянемо аналогію з іншим процесом, в якому головну роль відіграють закони випадковості – відбувається стрілянина в мішень, ціль - точка в центрі. Яким би не був вмілим стрілок і досконалою його зброя, кулі лягають поблизу цілі. Це пояснюється різними факторами, які не можна врахувати (не цілком однакові заряди, пориви вітру, тремтіння руки стрілка і т.д.). При достатній кількості пострілів розподіл куль навколо цілі, тобто розподіл за відстанями від центра підпорядковується певному закону. А саме Δn - кількість влучень в кільцеву смугу, тобто кількість влучень, що припадають на дану відстань r в інтервалі $r, r + \Delta r$ - зі збільшенням відстані спочатку зростає від нуля (в досить малий кружечок, в точку влучити не можна), досягаючи максимуму, після чого зменшується і на віддаленні прямує до нуля.

Англійський фізик Д. Максвелл теоретично вирішив задачу про розподіл молекул ідеального газу за інтервалами швидкостей. Він вивів аналітичний вираз функції $f(v)$, застосувавши до теплового хаотичного руху закони теорії ймовірностей. Закон Максвелла розподілу молекул за швидкостями має такий вигляд:

$$dN = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (7.5)$$

де N - повне число молекул, dN - число молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$, v - абсолютна швидкість молекули, m_0 - її маса, T - абсолютна температура, k - стала Больцмана.

Це рівняння і відповідає на питання - яка частина $\frac{dN}{N}$ молекул газу має швидкості в інтервалі від v до $v + dv$. У формулі (7.5) величина^x

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 = f(v) \quad (7.6)$$

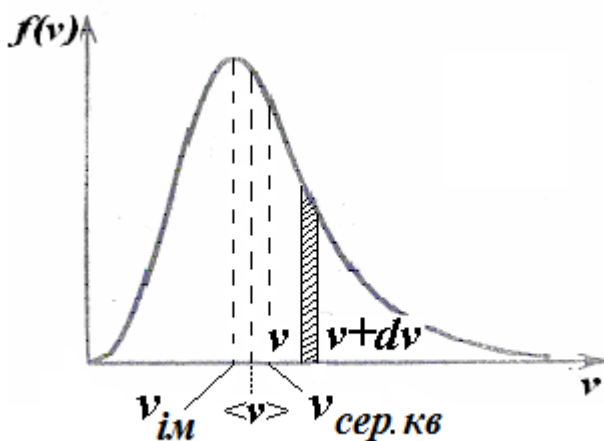


Рис. 13.

представляє шукану функцію розподілу швидкостей ідеального газу. Вона називається **функцією розподілу Максвелла**.

Графік функції розподілу Максвелла показаний на рис. 13. Це крива з максимумом.

Як і слід було очікувати, функція перетворюється в нуль при $v = 0$ і $v = \infty$, тобто число нерухомих молекул, як і число молекул, що рухаються з дуже великою швидкістю, прямує до нуля.

Площа елементарної смужки, заштрихованої на рисунку, дає ймовірність

того, що швидкість молекули лежить всередині інтервалу від v до $v + dv$, а помножена на число молекул n , вона дає ймовірне число молекул зі швидкостями в цьому ж інтервалі

Характерні швидкості газових молекул. Існують три характерні швидкості молекул: *найбільш ймовірна* $v_{ім}$, *середня* (або середня арифметична) $\langle v \rangle$ і *середня квадратична* $v_{сер.кв}$.

З графіка функції розподілу Максвелла видно, що найбільша частина молекул газу рухається з швидкостями, значення яких близькі до $v_{ім}$.

Ця швидкість називається **найбільш імовірною** і вона відповідає максимуму функції $f(v)$. Її значення можна знайти, досліджуючи формулу (7.6) на максимум. Прирівнявши нулю похідну $df(v)/dv$ та опустивши в виразі (7.6) множники, які не залежать від v , отримаємо (для зручності будемо, як прийнято, записувати показникову функцію $f(x) = e^x$ у вигляді $f(x) = \exp x$):

$$\frac{d}{dv} \left(\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \right) = 0,$$

або, здійснивши диференціювання, отримаємо:

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) v = 0.$$

Як уже зазначалося, значення $v = 0$ і $v = \infty$, які обертають цей вираз в нуль, відповідають мінімумам функції $f(v)$. Значення v , яке відповідає максимуму, отримаємо, прирівнявши нулю вираз у других дужках.

Звідси **найбільш імовірна швидкість** молекул газу

$$v_{im} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (7.7)$$

Визначимо тепер середню арифметичну швидкість.

Нехай ΔN_1 молекул мають швидкість v_1 (точніше, швидкості, які лежать в інтервалі від v_1 до $v_1 + \Delta v_1$). Тоді сума значень швидкості v_1 , які мають ΔN_1 молекул, буде дорівнювати $v_1 \Delta N_1$.

Нехай також N_2 молекул мають швидкість v_2 . Аналогічно, сума значень швидкості v_2 , які мають ΔN_2 молекул, буде дорівнювати $v_2 \Delta N_2$.

.....
.....

Нарешті, нехай ΔN_n молекул мають швидкість v_n , а сума значень швидкості v_i , які мають ΔN_n молекул буде дорівнювати $v_n \Delta N_n$.

Сума значень швидкостей всіх молекул визначиться формулою

$$\sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta N_i$$

Якщо тепер цю суму поділити на повну кількість молекул N , отримаємо за визначенням середню арифметичну швидкість

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta N_i}{N} \quad (7.8)$$

Переходячи до границі і враховуючи, що кількість молекул в деякому об'ємі, швидкості яких лежать в інтервалі $v, v + dv$ дорівнює $dN = f(v) dv$, отримаємо

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v N f(v) dv. \quad (7.9)$$

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv. \quad (7.10)$$

Інтегрування частинами дає *середню швидкість* (або середнє арифметичне значення)

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (7.11)$$

Аналогічно обчислюється *середня квадратична швидкість*

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} \quad (7.12)$$

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (7.13)$$

Крива розподілу Максвелла несиметрична щодо її найбільшої ординати. Крива круто піднімається з боку малих значень швидкостей, досягає максимуму і повільно спадає в бік більших значень швидкостей.

Тому середня арифметична швидкість, яка дорівнює відношенню суми всіх швидкостей молекул до їх числа, не збігається з найбільш імовірною. Нарешті, чисельне значення середньої квадратичної швидкості лежить ще правіше. Ці швидкості відрізняються один від одного в пропорції

$$v_{\text{імов}} : \langle v \rangle : v_{\text{кв}} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

Користуючись кривою розподілу Максвелла, можна графічно визначити число молекул, що мають швидкості в заданому інтервалі між v і $v + dv$. Це число, очевидно, дорівнює площі заштрихованої смуги (рис. 13) з основою dv і висотою $f(v)$, помноженій на повне число молекул.

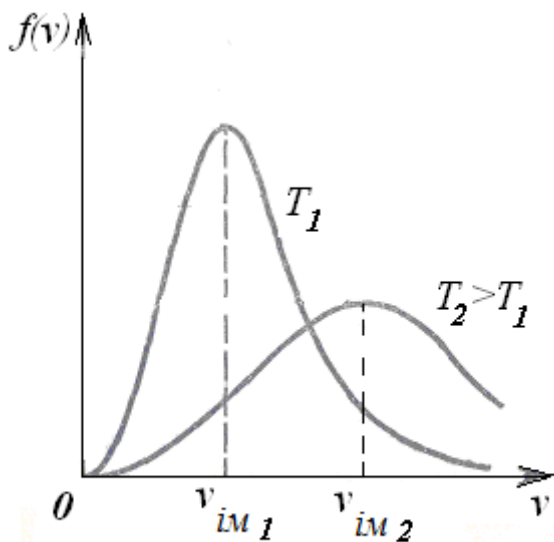


Рис. 14.

Розподіл молекул за швидкостями залежить, як це видно з формули, від температури газу. Для різних температур $T_1 < T_2 < T_3$ криві розподілу молекул за швидкостями матимуть вигляд, показаний на рис. 14.

З цих кривих видно, що з підвищенням температури T швидкості молекул зростають, і вся крива деформується і зміщується в бік великих швидкостей. Площі, обмежені цими кривими і віссю швидкостей, є пропорційними загальній кількості молекул (в одиниці об'єму) і не можуть, тому змінюватися разом з температурою. Внаслідок цього максимальне значення функції розподілу $f(v)$ з підвищенням температури T убуває.

Відносна кількість молекул з малими швидкостями зменшується, а з більшими значеннями швидкостей — зростає.

Приклад 7.3. Наведемо розподіл молекул за швидкостями для випадку азоту за нормальних умов.

Азот при 20°C и 760 мм рт. ст.	
0 – 100 м/с	1%
100 - 300 м/с	25%
300 - 500 м/с	42%
500 - 700 м/с	27%
700 - 900 м/с	7%
> 900 м/с	1%

Зі швидкостями від 300 до 700 м / с рухається приблизно 59% всіх молекул. З малими швидкостями від 0 до 100 м / с рухається всього лише 1%. Швидких молекул зі швидкостями понад 1000 м / с всього лише 5%.

Приклад 7.4. Відомо, що для того, щоб будь-яке тіло могло подолати тяжіння Землі і покинути її, воно повинно мати т. зв. другу космічну швидкість 11,19 км / с. Відповідно до закону розподілу Максвелла серед молекул атмосфери є і такі, які залишають земну атмосферу і розсіюються в світовому просторі. Формула розподілу дозволяє визначити частку таких молекул. Вона дорівнює 10^{-300} . Це число настільки мізерно, що небезпека втрати атмосфери Землі не загрожує навіть через мільярди років.

А ось на Місяці, маса якого і сила тяжіння менше, ніж на Землі, друга космічна швидкість дорівнює 2,4 км / с .. Частка молекул, здатних відірватися від Місяця, складає 10^{-17} . Це вже зовсім не те, що 10^{-300} і підрахунок показує, що повітря там буде швидко відходити. Ймовірно тому на Місяці і немає атмосфери.

Розподіл молекул за величинами безрозмірної швидкості. Введемо до розгляду так звану відносну швидкість

$$u = \frac{v}{v_{\text{імов}}}, \quad (7.14)$$

де v - задана швидкість, $v_{\text{імов}}$ – найбільш імовірна швидкість, $v_{\text{імов}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

Тоді функція розподілу Максвелла, що записана в змінній u , набуває вигляду

$$f(u) = \frac{1}{N} \frac{dN}{du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (7.15)$$

А кількість молекул dN , відносні швидкості яких заключні в межах від u до $u+du$

$$dN = Nf(u)du.$$

Така форма розподілу не містить параметра T і зручна тим, що не залежить від температури і маси молекул. Для всіх температур та будь-яких газів отримана одна й та сама крива розподілу.

Графік розподілу Максвелла у безрозмірній формі зображено на рис. 15.а та детально на рис. 15.б.

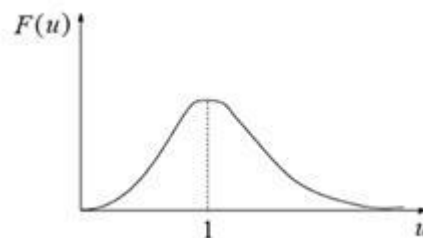


Рис. 15.а

У випадках, коли визначається число ΔN молекул, що мають швидкості в інтервалі, малому у порівнянні зі швидкістю u , $\Delta u \ll u$, число молекул можна визначити за наближеною формулою

$$\Delta N = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N e^{-u^2} u^2 \Delta u. \quad (7.16)$$

Приклад 7.5. У посудині міститься $\nu = 1,3$ моля кисню при температурі 27°C . За допомогою отриманого приведенного виду функції розподілу, визначити кількість молекул ΔN :

- 1) швидкості яких відрізняються від найбільш імовірної на 1%;
- 2) швидкості яких лежать в інтервалі $593 - 603$ м/с.

Розглянемо спочатку швидкості, що лежать на верхній границі вказаного інтервалу, а саме

$$v = (1 + 0,01) v_{\text{імов}} = 1,01 v_{\text{імов}}.$$

Ширина інтервалу

$$\Delta v = 2 \cdot 0,01 \cdot v_{\text{імов}} = 0,02 v_{\text{імов}}.$$

Відносна швидкість для таких молекул

$$u = \frac{v}{v_{\text{імов}}} = 1,01.$$

Співвідношення між малими інтервалами Δv і Δu

$$\Delta u = \frac{\Delta v}{v_{\text{імов}}} = \frac{0,02 v_{\text{імов}}}{v_{\text{імов}}} = 0,02.$$

За допомогою (7.16) отримуємо

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{3,14}} e^{-(1,01)^2} \cdot (1,01)^2 \cdot 0,02 = 0,0166.$$

Така сама імовірність виходить для швидкостей, що відрізняються від найбільш імовірної швидкості на 1% в меншу сторону.

Виразимо число молекул ΔN_1 через число молей ν і сталу Авогадро N_A :

$$\Delta N_1 = 0,0166 \nu N_A = 0,0166 \cdot 1,3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,3 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$$

Обчислимо найбільш ймовірну швидкість:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} = 395 \text{ м/с.}$$

Знайдемо відношення

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}} = \frac{593}{395} = 1,50.$$

Визначимо по кривій рис. 15.б значення функції $f(u)$ при $u = 1,50$. Отримуємо $f(u) = 0,57$. Ширина інтервалу швидкостей $\Delta v = 10$ м/с, а $\Delta u = 10/395 = 0,0253$. Отже, частка молекул в цьому інтервалі $f(u) \Delta u = 0,57 \cdot 0,0253 = 0,0144$.

Відповідно, кількість молекул ΔN_2 у заданому інтервалі дорівнює

$$\Delta N_2 = N f(u) \Delta u = \nu N_A f(u) \Delta u = 0,0144 \cdot 1,3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,13 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$$

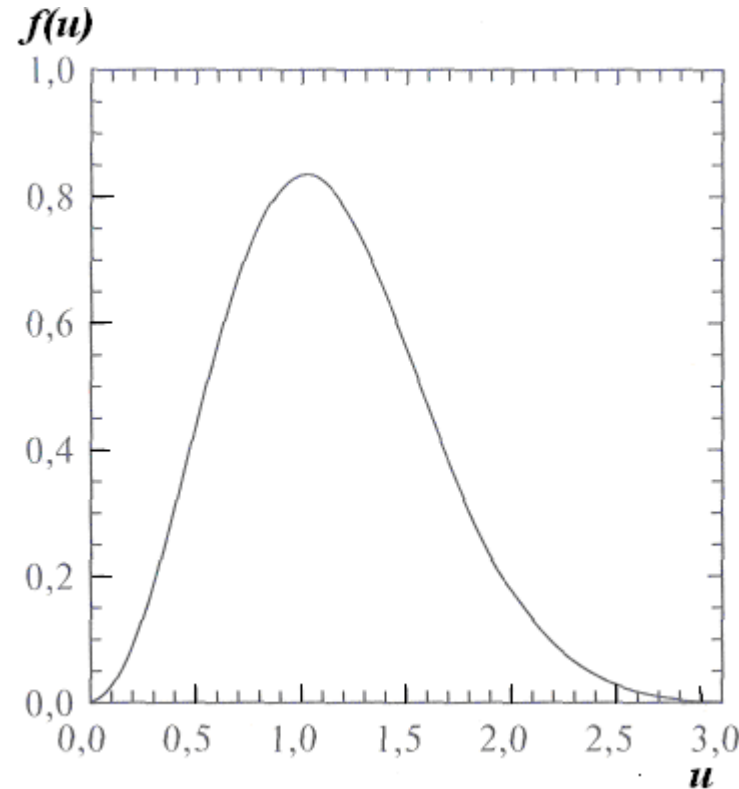


Рис. 15.б.

кул

Розподіл Максвелла має фундаментальне значення в молекулярній теорії газів. Він показує, що випадковий рух окремих молекул підпорядкований певному статистичному закону.

§ 8. Барометрична формула

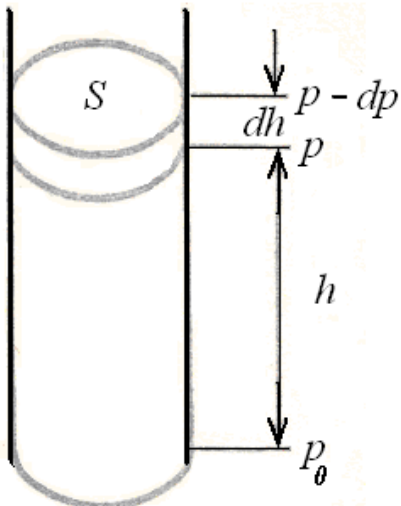


Рис. 16.

Завдяки хаотичному руху молекули газу рівномірно розподіляються по об'єму посудини, так що в кожній одиниці об'єму міститься в середньому однакова кількість частинок. Однак це справедливо лише в тому випадку, коли на молекули не діють зовнішні сили. Якщо ж газ перебуває в зовнішньому силовому полі, ситуація стає іншою.

Повітря Земної атмосфери являє собою газ, що перебуває під дією сили тяжіння. Якби не було теплового руху молекул, то всі вони під дією сили тяжіння «впали» б на Землю. Якби була відсутня сила тяжіння, молекули розлетілися б по всьому світовому простору.

Дія обох факторів - теплового руху молекул і сили тяжіння до Землі - призводить до того, що встановлюється певний закон зміни тиску з висотою.

Розглянемо вертикальний стовп повітря у вигляді циліндра з площею основи S (рис. 16).

Нехай у поверхні Землі, де $h = 0$, тиск дорівнює p_0 , а на висоті h дорівнює p . На висоті $h + dh$ тиск знижується на величину dp і дорівнює $p - dp$.

Зменшення тиску дорівнює відношенню ваги повітря в частині циліндра, яка знаходиться між рівнями h і $h + dh$, до площі S :

$$-dp = \frac{\rho g dV}{S} = \frac{\rho g S dh}{S} = \rho g dh. \quad (8.1)$$

Відповідно до рівняння Клапейрона-Менделєєва

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

густина повітря, який в нормальних умовах можна вважати ідеальним газом, дорівнює

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}. \quad (8.2)$$

Тоді

$$dp = -\frac{Mp}{RT} g dh, \quad (8.3)$$

звідки

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (8.4)$$

Якщо вважати, що молярна маса повітря і температура на всіх висотах одна і та ж (що, взагалі кажучи, невірно), а прискорення вільного падіння для невеликих висот (не більше 10 - 15 км) також не залежить від висоти, то отримане рівняння інтегрується:

$$\ln p = -\frac{Mg}{RT}h + \ln C, \quad (8.5, a)$$

де C - постійна інтегрування. Звідси

$$p = Ce^{-\frac{Mg}{RT}h}. \quad (8.5, б)$$

Постійна C визначається з умови, що при $h = 0$ тиск $p = p_0$. Підставивши в рівняння (8,5, б) ці значення h і p , отримаємо

$$C = p_0.$$

Остаточно залежність тиску повітря від висоти над поверхнею Землі має вигляд

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT}h}, \quad (8.6),$$

де p_0 - тиск на висоті $h = 0$.

Рівняння, що встановлює закон убуття тиску з висотою, називається **барометричною формулою**. Цим законом користуються для визначення висоти над Землею шляхом вимірювання тиску на даній висоті h над рівнем моря. Прилади для вимірювання висоти гірських вершин, польоту літака - альтиметри - являють собою спеціальні барометри, шкала яких градуйована безпосередньо в метрах.

Приклад 8.1 .. Яка висота гори, якщо на її вершині атмосферний тиск складає 380 мм рт.ст.? Тиск на рівні моря дорівнює 760 мм рт.ст., а температура повітря дорівнює 0 °С (273 К)

Застосуємо барометричну формулу (8.6). Логарифмуючи, отримаємо

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT}h,$$

або

$$h = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p}.$$

Використовуючи для повітря значення молярної маси $M = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, маємо

$$h = \frac{8,31 \cdot 273}{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} \ln 2 = 5,53 \text{ км.}$$

Ми припускали тут, що прискорення вільного падіння g не залежить від висоти h і є постійним. Таке спрощення справедливо для порівняно невеликих значень h (близько десятка кілометрів).

§ 9. Розподіл Больцмана

Розділимо праву і ліву частини рівняння (8.6) на kT і скористаємося рівнянням стану ідеального газу $p = nkT$. Тоді отримаємо залежність концентрації молекул газу від висоти в полі сили тяжіння

$$n = n_0 e^{-\frac{Mg}{RT}h}, \quad (9.1)$$

де n_0 і n - кількість молекул в одиниці об'єму відповідно на рівні моря і висоті h .

Якщо замінити $\frac{M}{R} = \frac{m_0 N_A}{k N_A} = \frac{m_0}{k}$, де m_0 - маса молекули, k - стала Больцмана,

то отримуємо

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (9.2)$$

Оскільки $m_0 g h = \varepsilon_p$ є не що інше, як потенціальна енергія молекули в полі тяжіння Землі, відрахована від рівня $h = 0$, формулу (9.2) можна записати у вигляді

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}. \quad (9.3)$$

Частка молекул із заданою енергією ε_p швидко убуває з ростом ε_p . Такий розподіл молекул за енергіями в зовнішньому полі називається **розподілом Больцмана** і є справедливим для сукупності будь-яких однакових частинок, що перебувають в стані теплового руху в довільному потенціальному полі зовнішніх сил.

Контрольні питання

1. Чи є постійною величиною молярна маса ідеального газу? Молярний об'єм?
2. На чому ґрунтуються способи вимірювання температури?
3. Скільки молекул міститься в 1 см^3 ідеального газу за нормальних умов?
4. За яких умов виконується рівняння стану Клапейрона-Менделєєва?
5. Як тлумачить статистична фізика такі властивості тіл, які можна безпосередньо виміряти - тиск, температуру?
6. Спираючись на фізичний зміст температури, поясніть, чому абсолютна температура не може бути від'ємною.
7. Чому можна визначити лише частину молекул, швидкості яких лежать в деякому інтервалі, а не частину молекул, що мають точно задану швидкість?
8. Відомо, що температура пропорційна середній енергії поступального руху молекул. За допомогою прискорювача був отриманий пучок заряджених частинок, що рухаються з великою швидкістю в одному напрямі. Чи буде пучок еквівалентним газу, нагрітому до високої температури?
9. Швидкості газових молекул близькі до швидкості звуку в цьому ж газі. Що це фізично означає?
10. Як змінюється склад атмосферного повітря зі збільшенням висоти?
11. Чому Місяць позбавлений атмосфери

Розділ 2. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

§ 10. Внутрішня енергія. Кількість теплоти. Робота газу. Перший закон термодинаміки

Як вже відмічалось раніше (див. Вступ), на відміну від молекулярно-кінетичної теорії термодинаміка не розглядає мікроскопічної природи та молекулярного механізму явищ, а вивчає загальні властивості макроскопічних систем. Вона оперує величинами, які характеризують систему як ціле (об'єм, тиск, температура) і вивчає процеси, пов'язані з перетворенням енергії в таких системах.

В основі термодинаміки лежать декілька експериментально встановлених фундаментальних законів, які мають велику загальність і застосовуються для аналізу різноманітних процесів.

Фізична система, яка складається з величезної кількості частинок, в якій відбувається обмін енергією між макрооб'єктами, що утворюють систему, та зовнішнім середовищем, називається *термодинамічною системою*.

Енергію, пов'язану з внутрішнім тепловим рухом, називають *внутрішньою енергією*.

Внутрішня енергія тіла (фізичної системи) є повна енергія всіх частинок тіла. Вона включає в себе енергію хаотичного (теплого) руху всіх частинок системи (молекул, атомів, іонів, вільних електронів і т.д.) і енергію взаємодії цих частинок. Сюди входять:

- кінетична енергія поступального та обертального рухів молекул;
- кінетична і потенціальна енергія коливального руху атомів в молекулах;
- потенціальна енергія взаємодії між молекулами;
- потенціальна енергія взаємодії атомів або іонів в молекулах;
- енергії електронних оболонок атомів і іонів;
- внутрішньоядерна енергія;
- енергія електромагнітного випромінювання.

Вона, однак, не включає кінетичну енергію руху системи як цілого, (наприклад, при русі посудини з газом), і потенціальну енергію системи в зовнішніх полях (наприклад, посудину з газом піднято над поверхнею Землі).

Кожен раз, коли система виявляється в деякому стані, при тій же температурі і тиску, її внутрішня енергія приймає властиве цьому стану значення, незалежно від того, яким способом система прийшла в цей стан. Тому внутрішня енергія однозначно визначається тими ж параметрами, тобто є *функцією стану системи*.

Внутрішню енергію позначають U , а її зміну dU . Внутрішня енергія може бути визначена тільки з точністю до постійного доданка U_0 . Однак в термодинаміці важливо не саме значення внутрішньої енергії системи, а її зміна при зміні стану системи. Тому покладають $U_0 = 0$, і під внутрішньою енергією розуміють тільки ті її складові, які змінюються в розглянутих процесах.

Відомо (див. § 5), що середня енергія теплового руху молекули ідеального газу визначається формулою $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$. Тоді для газу масою m внутрішня енергія дорівнює сумі кінетичних енергій хаотичного руху $\frac{m}{M} N_A$ молекул:

$$U = \frac{i}{2} kT \frac{m}{M} N_A = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT. \quad (10.1)$$

Для ідеального газу, де немає сил міжмолекулярної взаємодії і дорівнює нулю потенціальна енергія взаємодії молекул, внутрішня енергія являє собою тільки кінетичну енергію хаотичного теплового руху.

Внутрішня енергія ідеального газу U залежить, як це видно формули (10.1), від числа ступенів вільності молекул і від температури T , і не залежить ні від тиску, ні від об'єму.

З наведеної формули видно, що для зміни температури T газу потрібно змінити його внутрішню енергію. Зміна ж енергії, як це відомо з механіки, пов'язана з роботою: енергія тіла змінюється, якщо тіло здійснює, або над тілом здійснюється робота, і ця зміна якраз дорівнює виконаній роботі.

Звідси нібито випливає, що зміна температури T газу може бути досягнута тільки за рахунок механічної роботи: для нагрівання тіла над ним треба виконати роботу, а для охолодження потрібно створити такі умови, за яких воно могло б здійснити роботу.

Дослід показує, що температуру T тіла дійсно можна змінити шляхом витрати відповідної механічної роботи. Так, наприклад, при терті тіл один про одного вони нагріваються (на цьому заснований древній спосіб добування вогню).

Відомо, однак, що газ, як і будь-яке інше тіло, можна нагріти або охолодити і іншим способом, при якому робота, на перший погляд, не має ніякого значення. Спосіб цей полягає в тому, що тіло приводиться в контакт з іншим тілом, що має температуру, відмінну від його власної. Той же результат може бути досягнутий і без безпосереднього контакту, коли два тіла розділені який-небудь середовищем або навіть порожнечою. У першому випадку говорять, що нагрів або охолодження здійснюється шляхом теплообміну, у другому - випромінюванням.

Але з формули (10.1) випливає, що зміна температури газу завжди пов'язана зі зміною внутрішньої енергії. Значить і при «контактному» способі якимось чином відбувається підведення або відведення енергії.

Механізм передачі енергії в «контактному» способі полягає в тому, що частинки тіл, які стикаються. при взаємних зіткненнях обмінюються енергією так, що частинки сильніше нагрітого тіла втрачають енергію, передаючи її частинкам менш нагрітого тіла. Значить, в цьому випадку замість зміни енергії за рахунок витрати роботи той же результат досягається шляхом передачі енергії від хаотично рухомих частинок одного тіла до частинок іншого.

Однак, в силу обставин, пов'язаних з історією розвитку фізики, в тому випадку, коли зміна температури відбувається контактним способом або випромінюванням, кажуть, що до тіла підводиться або від нього відводиться деяка кількість теплоти Q .

Значить, кількість теплоти є енергією, яка передається від одного тіла до іншого при їх контакті або шляхом випромінювання. По суті, при передачі теплоти ми теж маємо справу з роботою, але роботу в цьому випадку здійснюють не макроскопічні тіла, що рухаються впорядковано, а мікрочастинки, які рухаються безладно.

Жодної іншої різниці між теплотою і роботою (енергією) немає. Тому вони мають вимірюватися в одних і тих же одиницях. В СІ за одиницю кількості теплоти прийнятий 1 джоуль.

Еквівалентність між кількістю переданої теплоти і роботою дозволяє узагальнити закон збереження енергії, відомий з механіки. Закон збереження енергії у застосуванні до процесів, в яких відбувається передача теплоти, є фундаментальним законом фізики і отримав назву першого закону термодинаміки.

Математично він записується наступним чином:

$$Q = \Delta U + A. \quad (10.2)$$

Записаний в такому вигляді **перший закон термодинаміки** стверджує:

кількість теплоти Q , переданої системі, іде на приріст ΔU її внутрішньої енергії і на виконання системою роботи A над зовнішніми тілами (рис. 17).

Під збільшенням (приростом) внутрішньої енергії розуміють різницю між кінцевим і початковим значеннями, тобто

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

У диференціальній формі (для нескінченно малої зміни стану):

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (10.2, a)$$

Кількість теплоти Q , надана системі, а також робота A , виконана нею, залежить від того, яким засобом переведена система з одного стану в інший. Нехай в одному процесі спочатку змінюється температура, а потім об'єм. В другому - спочатку об'єм, потім температура. В третьому – температура і об'єм змінюються одночасно. У всіх трьох випадках отримана кількість теплоти Q і робота A системи будуть різними. Зміна ж внутрішньої енергії ΔU у всіх трьох випадках буде однаковою. Кажуть, що *внутрішня енергія системи є функцією стану*. Якщо відомі об'єм, тиск і температура, однозначно певного значення набуває внутрішня енергія.

Математичний зміст вкладають у позначення малих величин. Величина dU -

диференціал функції стану - є повним диференціалом (тобто може бути записаний у вигляді суми частинних диференціалів. А величини δA і δQ є функціями процесу, тому їх малі зміни не можна вважати диференціалами.

Робота при зміні об'єму газу. Уявімо собі, що газ міститься в циліндрі, закритому рухомим поршнем площею S . Нехай газ розширюється, діючи на поршень з силою F і піднявши його на відстань dx (рис.18). Припустимо, що ця відс-

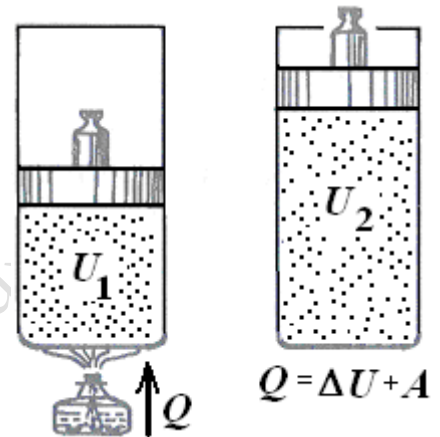


Рис. 17.

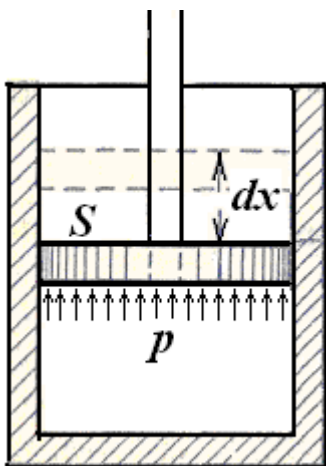


Рис. 18.

тань dx є настільки малою, що тиск газу p не встигає змінитися і залишається постійним.

Тоді елементарна робота, витрачена на нескінченно мале переміщення dx поршня, дорівнює добутку сили F на переміщення dx :

$$\delta A = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV, \quad (10.3)$$

оскільки $S dx = dV$ - зміна об'єму газу.

Елементарна робота δA зміни об'єму газу дорівнює добутку тиску, під яким перебуває газ, на зміну його об'єму dV .

При скінченній зміні об'єму системи ($V_1 \rightarrow V_2$) робота, що здійснюються газом, дорівнює сумі всіх елементарних робіт δA , тобто інтегралу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (10.4)$$

Розглянемо pV - діаграму (рис. 19). На осі ординат відкладаємо тиск p , на осі абсцис - об'єм V . Стан газу при деяких значеннях його параметрів p , V і T може бути зображений точкою. Крива ж залежності одного параметра від іншого показує зміну стану, який називається процесом в газі.

Елементарній роботі $p dV$ відповідає площа вузької смужки на графіку. Очевидно, що інтеграл (10.4) (повна робота) чисельно дорівнює площі криволінійної трапеції, яка обмежена віссю V , кривою $p = f(V)$ і ординатами V_1 і V_2 .

Якщо перехід зі стану 1 в стан 2 відбувається так, що зміна тиску в залежності від об'єму зображується кривою b (рис. 19), то пов'язана з цим переходом робота буде іншою.

Таким чином робота при зміні об'єму залежить від послідовності станів, яку проходить газ від початкового в кінцевий стан. Тому робота не є функцією стану системи. Це функція процесу.

Що стосується внутрішньої енергії U , то вона однозначно визначається термодинамічними параметрами стану газу. Оскільки dU не залежить, а δA залежить від шляху переходу, то δQ теж має залежати від шляху переходу, тобто способу здійснення роботи.

Кількість теплоти не можна розглядати як кількість якогось виду енергії, що міститься в тілі. Говорити про кількість теплоти, яка міститься в тілі, так само безглуздо, як говорити про кількість роботи, яка міститься в тілі. Теплота - таке ж динамічний поняття, як робота, і виявляється лише в процесі.

Перехід по кривій b (рис. 19) супроводжується більшою роботою, отже, кількість теплоти δQ , яка надана тілу, є більшою.. А початковий і кінцевий стани однакові у випадках a й b . Ясно тому, що не можна говорити про те, що тіло містить більше теплоти.

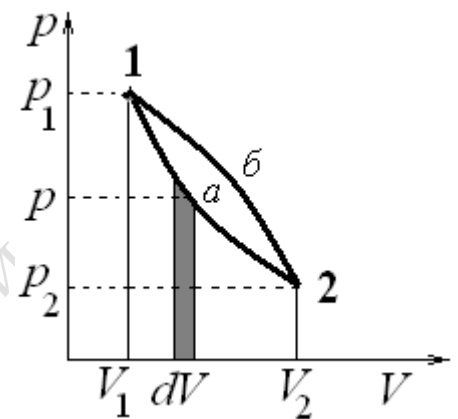


Рис. 19.

Історично перший закон термодинаміки пов'язаний з невдачами здійснення такої машини, яка виконувала б роботу, не витрачаючи при цьому ніякого виду енергії і не отримуючи ззовні тепла. Така машина називається *вічним двигуном* (perpetuum mobile) *першого роду*.

Тому перший закон термодинаміки формулюють також так.

Неможливо побудувати вічний двигун першого роду, тобто такий періодично діючий двигун, який виконував би роботу в кількості більшій, ніж кількість отриманої їм ззовні енергії.

Слова «періодично діючий» означають, що в кінці кожного циклу двигун повертається до вихідного стану.

§ 11. Застосування першого закону термодинаміки до газових процесів. Внутрішня енергія і теплоємність ідеального газу

Терміном «ізопроееси» називають різні процесу в газах, у яких один з параметрів залишається постійним.

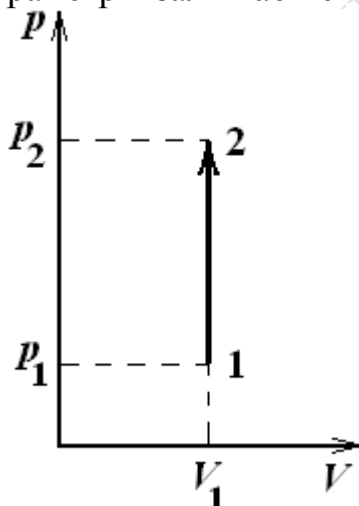


Рис. 20.

1. **Ізохорним** називається процес, що відбувається при сталому об'ємі ($V = \text{const}$, $m = \text{const}$).

Графік цього процесу в координатах p , V являє собою пряму, паралельну осі тисків (рис. 20, 1 \rightarrow 2 - процес ізохорного нагрівання).

Рівняння ізохорного процесу можна отримати з рівняння Клапейрона-Менделєєва, якщо в ньому покласти масу і об'єм сталими:

$$\frac{p}{T} = \frac{m}{M} \frac{R}{V} = \text{const} \quad (m = \text{const}, V = \text{const}). \quad (11.1)$$

У цьому полягає *закон Гей-Люссака*: при сталому об'ємі і незмінній кількості газу відношення тиску газу до його абсолютної температури є величина постійна.

Рівняння (11.1) є рівнянням ізохорного процесу.

Воно показує, що в ізохорному процесі тиск газу прямо пропорційний його абсолютній температурі. Графічно на діаграмі p , T процес зображується прямою - ізохорою. Для різних об'ємів газу ізохори утворюють відрізки, що лежать на прямих (рис. 21), які сходяться в одній точці ($p = 0$, $T = 0$).

Оскільки $V = \text{const}$, то $dV = 0$, і в ізохорному процесі газ не виконує роботи над зовнішніми тілами

$$\delta A = p \cdot dV = 0 \quad (11.2)$$

Це не означає, що ізохорний процес не знаходить застосування. Він може входити як складова частина в цикл, що складається з декількох процесів (наприклад, цикл Дизеля, цикл Отто і ін).

З першого закону термодинаміки (10.2, а) для $\delta A = 0$ отримуємо

$$\delta Q_v = dU \quad (11.3)$$

Отже, в ізохорному процесі кількість теплоти, яка підводиться до тіла, витрачається тільки на зміну внутрішньої енергії.

Різні тіла однакової маси нагріваються по-різному при наданні їм однієї і тієї ж кількості теплоти. Причина в тому, що вони розрізняються теплоємностями.

Теплоємністю тіла $C_{\text{тіла}}$ називається фізична величина, що дорівнює відношенню наданої тілу кількості теплоти δQ до спричиненого цим процесом підвищення температури dT .

$$C_{\text{тіла}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (11.4)$$

Іншими словами, теплоємністю тіла називається величина, що дорівнює кількості теплоти, яку потрібно надати тілу, щоб підвищити його температуру на один кельвін.

Теплоємність $C_{\text{тіла}}$ залежить від хімічного складу, маси і умов, за яких відбувається нагрівання тіла.

Розрізняють питому теплоємність c - теплоємність одного кілограма, і молярну теплоємність C - одного моля речовини. Очевидні співвідношення:

$$C_{\text{тіла}} = \frac{m}{M} C, \quad C_{\text{тіла}} = mc, \quad c = \frac{C}{M}. \quad (11.5)$$

$$\delta Q = \frac{m}{M} C dT = mc dT. \quad (11.6)$$

Тут $\frac{m}{M}$ - кількість молей речовини.

Інтегрування (11.6) для невеликого температурного інтервалу і постійних теплоємностей дає

$$Q = mc(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C(T_2 - T_1). \quad (11.6, a)$$

Приклад 11.1. Свинцева кулька масою $m_1 = 20$ г, що летить зі швидкістю $v_1 = 500$ м/с, потрапляє в нерухому мідну кулю масою $m_2 = 5$ кг і прилипає до неї. На скільки градусів Δt нагріються кулі, якщо вважати, що вся кінетична енергія свинцевої кульки йде на нагрівання? Питомі теплоємності свинцю $c_1 = 130$ Дж/(кг·К) і міді $c_2 = 390$ Дж/(кг·К).

За умовою $E_k = Q$, або $\frac{m_1 v_1^2}{2} = (c_1 m_1 + c_2 m_2) \Delta t$, звідки

$$\Delta t = \frac{m_1 v_1^2}{2(c_1 m_1 + c_2 m_2)} = 1,28 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Виразимо кількість теплоти δQ_V у формулі першого закону термодинаміки для ізохорного процесу (11.3) через молярну теплоємність C_V . Індекс V у теплоємності означає, що теплоємність взята при постійному об'ємі. Замість (11.3) отримаємо

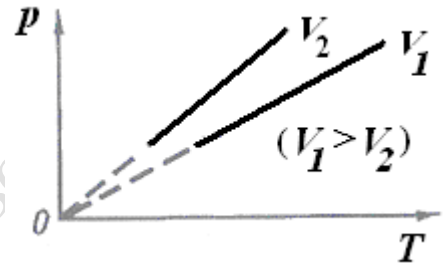


Рис. 21.

$$\frac{m}{M} C_v dT = dU . \quad (11.7)$$

Звідси випливає, що молярна теплоємність при постійному об'ємі

$$C_v = \frac{M}{m} \left(\frac{dU}{dT} \right) (V = \text{const}). \quad (11.8)$$

або, як прийнято записувати в термодинаміці :

$$C_v = \frac{M}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (11.8, a)$$

Інтегрування співвідношення (11.7) (константу інтегрування для зручності вважаємо рівною нулю, так як фізичний зміст має різниця внутрішніх енергій системи) дає вираз для внутрішньої енергії газу маси m :

$$U = \frac{m}{M} C_v T \quad (11.9)$$

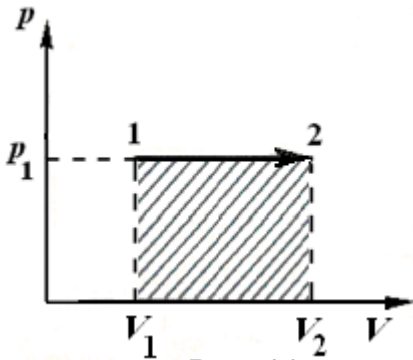


Рис. 22.

2. Ізобарним називається процес, що відбувається при сталому тиску ($p = \text{const}$, $m = \text{const}$).

Графік цього процесу в координатах p , V являє собою пряму, паралельну осі об'ємів (рис. 22, 1-2 - процес ізобарного розширення).

З рівняння стану ідеального газу Клапейрона-Менделєєва для $p = \text{const}$ отримуємо

$$\frac{V}{T} = \text{const} (m = \text{const}, p = \text{const}). \quad (11.10)$$

У цьому полягає *закон Шарля*: при постійному об'ємі і незмінній кількості газу відношення об'єму газу до його абсолютної температури є величиною постійною. Графічно на діаграмі V , T процес зображується прямою - *ізобарою* (рис. 23).

Робота розширення газу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV = p_1 (V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1) \quad (11.11)$$

чисельно дорівнює площі заштрихованої фігури на рис. 22.

Відповідно до першого закону термодинаміки

$$\delta Q_p = dU + p dV .$$

Виражаючи кількість теплоти за формулою (11.6) і позначаючи молярну теплоємність при постійному тиску через C_p , отримаємо

$$\frac{m}{M} C_p dT = \frac{m}{M} C_v dT + p dV . \quad (11.12)$$

Для ідеального газу справедливо рівняння Клапейрона-Менделєєва

$$pV = \frac{m}{M} RT ,$$

з якого, взявши диференціал від обох частин при $p = \text{const}$, одержимо

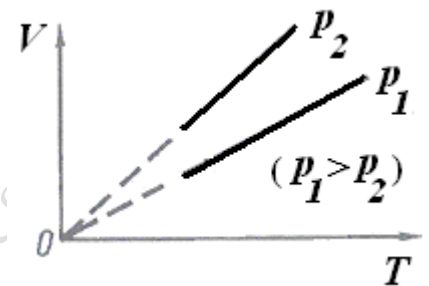


Рис. 23.

$$pdV = \frac{m}{M} R dT.$$

Підставивши цей вираз в перший закон термодинаміки (11.12), знайдемо після скорочення співвідношення для молярних теплоємностей ідеального газу (рівняння Майєра)

$$C_p = C_v + R \quad (11.13)$$

Приклад 11.2. Різниця питомих теплоємностей при постійному тиску і при постійному об'ємі дорівнює для деякого газу $c_p - c_v = 260$ Дж/(кг·К). Визначити молярну масу M цього газу. Оскільки молярні і питомі теплоємності пов'язані співвідношенням $C = Mc$, можна записати

$$C_p - C_v = M (c_p - c_v).$$

Відповідно до рівняння Майєра (11.13) $C_p - C_v = R$, тоді.

$$M (c_p - c_v) = R,$$

звідки

$$M = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{8,31}{260} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

Розділимо обидві частини рівняння Майєра (11.13) на C_v :

$$1 + \frac{R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v}. \quad (11.14)$$

Позначимо відношення теплоємностей через γ .

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma. \quad (11.15)$$

Ця величина являє собою характерну для кожного газу величину і називається показником адіабати.

З формул (11.14) і (11.15) випливає, що

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad C_p = R \frac{\gamma}{\gamma - 1}. \quad (11.16)$$

Тоді для внутрішньої енергії ідеального газу виходить ще один вираз

$$U = \frac{m}{M} C_v T = \frac{m}{M} \frac{RT}{\gamma - 1}, \quad (11.17)$$

або з урахуванням рівняння Клапейрона-Менделєєва $(m/M)RT = pV$

$$U = \frac{pV}{\gamma - 1}. \quad (11.18)$$

Таким чином, внутрішня енергія ідеального газу пропорційна добутку тиску на об'єм.

3. Ізотермічним називається процес, що відбувається при сталій температурі системи ($T = \text{const}$, $m = \text{const}$).

Для здійснення ізотермічного процесу систему зазвичай поміщають в термостат.

В термостаті підтримується сталою температура теплоносія, який заповнює термостат. Ізотермічний процес має відбуватися настільки повільно, щоб температура в усіх точках системи була однаковою і рівною температурі термостату.

З рівняння Клапейрона-Менделєєва слід, що при ізотермічному процесі тиск і об'єм пов'язані співвідношенням

$$pV = \text{const}, \quad (11.19)$$

яке називається *рівнянням ізотерми* ідеального газу.

У цьому полягає *закон Бойля-Маріотта*: при сталій температурі і незмінній кількості газу добуток тиску газу p на об'єм V є величина стала.

Графічно в координатах p, V ізотермічний процес зображується гіперболою (рис. 24). На цьому ж рисунку приведено сімейство ізотерм при різних постійних температурах $T_1 < T_2 < T_3$.

В ізотермічному процесі ($T = \text{const}, dT = 0$) внутрішня енергія газу не змінюється

$$dU = d\left(\frac{m}{M} C_v T\right) = \frac{m}{M} C_v dT = 0.$$

Тоді з першого закону термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta A$$

слід, що вся кількість теплоти, яка підводиться, повністю йде на здійснення роботи.

$$\delta Q_T = \delta A. \quad (11.20)$$

Щоб визначити роботу газу необхідно обчислити інтеграл

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (11.21)$$

Тут V_1 і V_2 - об'єми газу в початковому і кінцевому станах.

З рівняння Клапейрона-Менделєєва випливає, що

$$p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V}.$$

Підставляючи цю функцію в вираз для роботи, отримаємо

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (11.22)$$

Так як згідно із законом Бойля-Маріотта

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

то робота, що здійснюється газом в ізотермічному процесі, може бути записана або через відношення об'ємів, або через відношення тисків

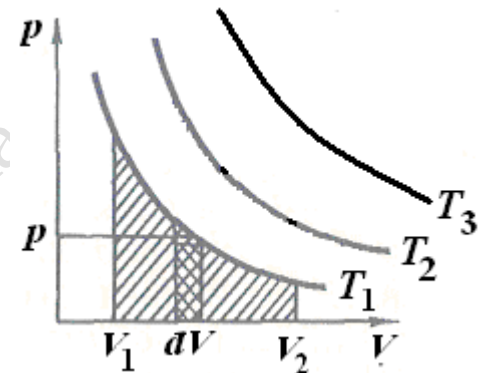


Рис. 24.

Графічно на діаграмі p, V (рис. 24) робота газу в ізотермічному процесі чисельно дорівнює площі фігури, обмеженої ізотермою, віссю V і двома координатами початку і кінця процесу (при стисканні газу площа береться зі знаком мінус).

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (11.23)$$

Оскільки при ізотермічному процесі $dT = 0$, теплоємність $C = dQ / dT$, яку можна формально ввести, в цьому випадку слід вважати нескінченно великою.

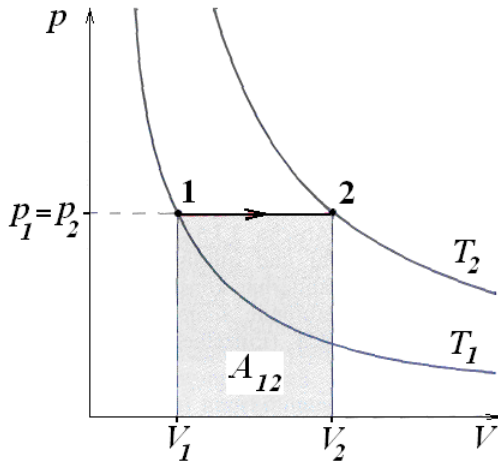


Рис. П.11.1

Приклад 11.3. Визначити, нагрівається або охолоджується газ, якщо він розширюється при постійному тиску?

Відповідь на це питання можна отримати, зобразивши на pV -діаграмі дві ізотерми і графік ізобарного процесу. Стан, який описується точкою 1, характеризується температурою T_1 , відповідно, стан 2, (точка 2 лежить на іншій ізотермі) - температурою T_2 . Ізотерма, яка лежить правіше і вище відповідає більш високій температурі. Відповідь на поставлене запитання впливає відразу - газ нагрівається, тому що $T_2 > T_1$.

Можна показати на цьому ж рисунку ізохорне охолодження газу.

§ 12. Адіабатний процес. Рівняння адіабати ідеального газу

*Процес, який відбувається в системі при її повній тепловій ізоляції ($\Delta Q = 0$) називається **адіабатним**.*

Оболонка, яка не пропускає теплоту, називається адіабатною оболонкою.

У природі оболонок, які цілком не проводять теплоту, не існує.

Тому близькими до адіабатних процесів можуть бути процеси, які протікають достатньо швидко, так що система не встигає обмінюватися теплотою з зовнішніми тілами.

З іншого боку, термодинамічні процеси мають бути *рівноважними та оборотними*, інакше параметри стану не мали б певних значень. Оборотними називають процеси, в яких при зміні напрямку система проходить через ті самі рівноважні стани, що при прямому ході, але в зворотній послідовності. Наприклад при заміні стиску газу його розширенням. Оборотними можуть бути тільки процеси, що протікають нескінченно повільно.

З практичної точки зору ця умова повільності здійснюється легко. "Повільний" адіабатний процес практично може бути досить швидким.

Нехай, наприклад, відбувається стиснення або розширення газу під поршнем в циліндрі. Оскільки тиск в циліндрі під поршнем встановлюється за допомогою хвиль стиснення і розрідження, фронти яких поширюються зі швидкістю звуку, то коли швидкість поршня значно менша за швидкість звуку, тиск встигає вирівнятися по всьому об'єму газу.

Нагадаємо, що швидкість звуку в газах за нормальних умов вимірюється сотнями м/с, тому швидкість поршня практично може бути дуже великою.

Отже при здійсненні адіабатного розширення або стиснення на перший план висувається умова теплоізоляції, що вимагає "достатньої швидкості" процесу.

Для адіабатного процесу перший закон термодинаміки приймає вигляд

$$\delta A + dU = 0, \quad (12.1)$$

тобто робота розширення газу ($\delta A = p dV > 0$) виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії

$$\delta A = -dU, \quad (12.1, a)$$

і, навпаки, механічна робота при стисканні ($\delta A = p \cdot dV < 0$) переходить у внутрішню енергію системи.

З огляду на те, що для ідеальних газів

$$U = \frac{m}{M} C_v T,$$

з (12.1) отримуємо

$$pdV + \frac{m}{M} C_v dT = 0 \quad (12.2)$$

Взявши диференціал від обох частин рівняння Клапейрона - Менделєєва

$$pV = \frac{m}{M} RT, \text{ отримаємо}$$

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} R dT. \quad (12.3)$$

Помножимо рівняння (12.2) на дріб $\frac{R}{C_v}$ і додамо його з рівнянням (12.3). В результаті отримаємо

$$pdV \left(1 + \frac{R}{C_v}\right) + Vdp = 0. \quad (12.4)$$

Оскільки $1 + \frac{R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$ (див. формулу (11.14)), співвідношення (12.4) набуває вигляду

$$\gamma pdV + Vdp = 0. \quad (12.5)$$

Помноживши рівняння (12.5) на $V^{\gamma-1}$, отримуємо в лівій частині повний диференціал

$$\gamma p V^{\gamma-1} dV + V^{\gamma} dp = d(p V^{\gamma}) = 0.$$

Звідси випливає *рівняння адиабати ідеального газу* (рівняння Пуассона)

$$p V^{\gamma} = \text{const} \quad (12.6)$$

Графічно адіабатний процес описується на p, V -діаграмі кривими, схожими на ізотерми (рис. 25), але які йдуть крутіше, оскільки $\gamma > 1$. Адіабата спадає з ростом об'єму швидше, ніж ізотерма, так як зі збільшенням об'єму буде зменшуватися температура, що в порівнянні з ізотермічним процесом є додатковою причиною, прискорюючою падіння тиску.

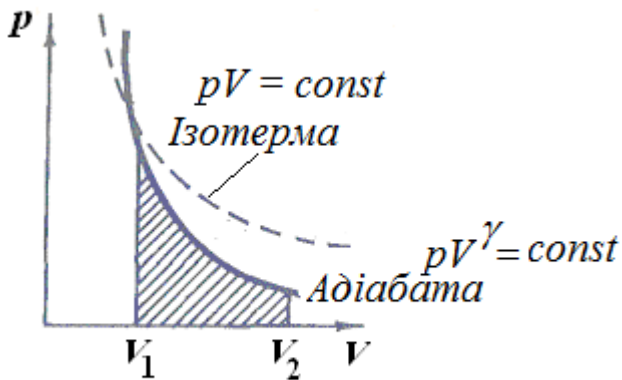


Рис. 25.

Враховуючи рівняння Клапейрона-

Менделєєва $pV = \frac{m}{M}RT$, представимо

рівняння адіабати у вигляді

$$pV \cdot V^{\gamma-1} = \frac{m}{M}RT \cdot V^{\gamma-1} = \text{const},$$

звідки отримуємо рівняння адіабати ідеального газу в змінних T і V

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (\text{або} \quad VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const}) \quad (12.7).$$

З рівняння (12.7) випливає, що зі збільшенням об'єму V температура T зменшується - при адіабатному розширенні ідеальний газ охолоджується. Відповідно, при стисненні - нагрівається.

Адіабатні процеси відіграють важливу роль в природі і в техніці.

Відомо, що в атмосфері верхні шари повітря холодніші, ніж нижні, що, взагалі кажучи, суперечить явищу конвекції. Це можна пояснити адіабатним розширенням повітря в атмосфері. Величезні маси повітря, нагріваючись поблизу поверхні Землі, піднімаються вгору, потрапляють в область зниженого тиску і розширюються. У зв'язку з поганою теплопровідністю повітря теплообміном можна знехтувати, і процес, отже, буде адіабатним. Виконуючи роботу розширення проти зовнішнього тиску, повітря в тропосфері охолоджується, а водяна пара при цьому конденсується, утворюючи хмари.

Адіабатне розширення газу з виконанням роботи проти зовнішніх сил викликає охолодження газу. Таке охолодження лежить в основі процесу отримання рідких газів.

Навпаки, при адіабатному стисненні газу він не встигає віддати теплоту, що виділилась, і сильно нагрівається. Це використовується в двигунах Дизеля для запалення горючої суміші.

Приклад 12.1. Початкова температура горючої суміші в двигуні Дизеля $T_1 = 350$ К. Вважаючи процес адіабатним з показником адіабати для суміші $\gamma = 1,4$ і ступенем стиснення суміші 17,5, визначити температуру, при якій запалюється горюча суміш.

Скористаємося рівнянням адіабати в формі

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 350 \cdot (17,5)^{0,4} \approx 1100 \text{ K}$$

§ 13. Робота газу в адіабатному процесі

Застосовуючи перший закон термодинаміки до адіабатного процесу, маємо з (12.1, а) після інтегрування

$$A = -\Delta U.$$

Підставляючи вираз для внутрішньої енергії U згідно (11.18), отримаємо вираз для роботи газу в адіабатному процесі:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}. \quad (13.1)$$

За допомогою рівняння Клапейрона - Менделєєва можна також виразити роботу через температури на початку T_1 і в кінці T_2 процесу

$$A = \frac{m}{M} R \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1}. \quad (13.2)$$

Нарешті, третій вираз для роботи можна отримати безпосереднім інтегруванням виразу для елементарної роботи:

$$dA = p dV, \quad pV^\gamma = p_1^\gamma V_1^\gamma, \quad p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}, \quad dA = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV,$$

$$A = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}.$$

Після інтегрування і використання рівняння стану, отримаємо

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (13.3)$$

Приклад 13.1. В циліндрі з рухомим поршнем газ займає об'єм $V_1 = 0,25$ л і перебуває під тиском $p_1 = 100$ кПа. Спочатку газ нагрівають при постійному об'ємі V_1 до деякого тиску p_2 . Потім газ розширюється адіабатно до деякого об'єму V_2 . При цьому його тиск стає $p_3 = 50$ кПа, а температура - первісною. Накреслити графік цього процесу.

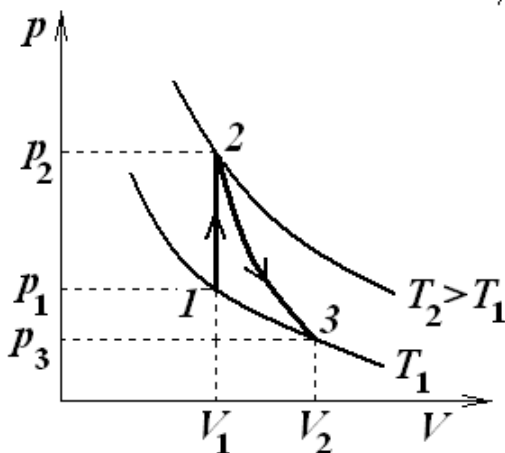


Рис. П.13.1

1) Визначити об'єм V_2 і тиск p_2 .

2) Які в цьому процесі:

- робота газу;
- зміна внутрішньої енергії;
- кількість теплоти, яка підводиться або відводиться від газу?

Показник адиабати газу $\gamma = 1,4$.

Оскільки процес відбувається зі зміною температури, зручно на pV -діаграмі накреслити дві ізотерми. Та ізотерма, що лежить правіше і вище, відповідає більш високій температурі газу. Початковий стан позначимо точкою 1, проміжний - точкою 2, кінцевий - точкою 3.

А) ізохорне нагрівання, ділянка $1 \rightarrow 2$. Робота $A_{12} = 0$, так як об'єм газу не змінюється. Тоді з першого закону термодинаміки (10.2) випливає, що кількість теплоти, яка отримана газом, дорівнює збільшенню його внутрішньої енергії:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} = \frac{p_2 V_1 - p_1 V_1}{\gamma - 1}. \quad (\text{П. 13.1})$$

Б) адіабатне розширення, ділянка $2 \rightarrow 3$. Теплообмін відсутній, тому $Q_{23} = 0$. Тоді з (10.2) випливає, що робота газу відбувається за рахунок зменшення його внутрішньої енергії:

$$A_{23} = -\Delta U_{23} = \frac{p_2 V_1 - p_3 V_2}{\gamma - 1}. \quad (\text{П. 13.2})$$

Точки 1 і 3 за умовою лежать на одній ізотермі. Тому

$$p_1 V_1 = p_3 V_2, \quad (\text{П. 13.3})$$

звідки

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_3} = \frac{10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^4} = 5 \cdot 10^{-4} (\text{м}^3) \quad (\text{П. 13.4})$$

Точки 2 і 3 за умовою лежать на адіабаті. Тому тиски і об'єми пов'язані між собою співвідношеннями

$$p_2 V_1^\gamma = p_3 V_2^\gamma. \quad (\text{П. 13.5})$$

Звідси

$$p_2 = p_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = p_3 \left(\frac{p_1}{p_3} \right)^\gamma = 5 \cdot 10^4 \left(\frac{10^5}{5 \cdot 10^4} \right)^{1,4} = 5 \cdot 10^4 \cdot 2^{1,4} = 1,32 \cdot 10^5 (\text{Па}). \quad (\text{П. 13.6})$$

Для відповіді на друге питання задачі обчислимо роботу на адіабатній ділянці процесу.

$$A_{23} = \frac{p_2 V_1 - p_3 V_2}{\gamma - 1} = \frac{V_1 (p_2 - p_1)}{\gamma - 1} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} (1,32 - 1) \cdot 10^5}{1,4 - 1} = 20 (\text{Дж}) \quad (\text{П. 13.7})$$

Підстановкою отриманих вище результатів (П. 13.1) і (П. 13.2) в формулу для зміни внутрішньої енергії

$$\Delta U = \Delta U_{12} + \Delta U_{23},$$

можна визначити загальну зміну внутрішньої енергії газу. Вона вийде рівною нулю. Цей висновок можна було отримати і простіше - початковий і кінцевий стани, точки 1 і 3, мають однакову температуру. Звідки відразу випливає, що внутрішня енергія газу не змінюється.

Нарешті, в даному прикладі кількість теплоти Q_{12} , отримана газом в ізохорному процесі, має дорівнювати роботі газу A_{23} при адіабатному розширенні

$$Q_{12} = \frac{p_2 V_1 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = 20 \text{ Дж}.$$

§ 14. Теплоємність ідеального газу

Використовуючи введене в статистичній фізиці поняття числа ступенів вільності молекул, можна теоретично розрахувати внутрішню енергію і обчислити теплоємності ідеальних газів.

Внутрішню енергію одного моля ідеального газу можна представити як добуток середньої енергії однієї молекули $\langle \varepsilon \rangle$ на число молекул в одному молі - сталу Авогадро

$$U = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2} k N_A T = \frac{i}{2} RT \quad (14.1)$$

Оскільки молярна теплоємність при постійному тиску дорівнює похідній від внутрішньої енергії по температурі

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (14.2),$$

отримаємо

$$C_v = \frac{i}{2} R \quad (14.3)$$

Таким чином, молярна теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі є величина, однакова для всіх газів, молекули яких мають однакове число ступенів вільності. Аналогічне співвідношення отримаємо для молярної теплоємності при постійному тиску

$$C_p = C_v + R = \frac{i+2}{2} R \quad (14.4)$$

З виразів (14.3) і (14.4) знаходимо відношення теплоємностей для ідеальних газів

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}. \quad (14.5)$$

За формулами (14.3) - (14.5) можна обчислити теплоємності газів C_v , C_p і їхнє відношення γ :

а) для одноатомних газів $i = 3$

$$C_v = \frac{3}{2} R, C_p = \frac{5}{2} R, \gamma = \frac{5}{3} = 1,67;$$

б) для двоатомних газів $i = 5$

$$C_v = \frac{5}{2} R, C_p = \frac{7}{2} R, \gamma = \frac{7}{5} = 1,40;$$

в) для трьох-і більше атомних газів $i = 6$

$$C_v = \frac{6}{2} R, C_p = \frac{8}{2} R, \gamma = \frac{8}{6} = 1,33.$$

Отримані значення C_v і C_p для одноатомних і багатьох двоатомних газів при кімнатних температурах добре узгоджуються з експериментом. Однак, у трьохатомних газів відхилення від теорії стають систематичними.

За класичною теорією теплоємність газів не повинна залежати від температури. Досліди ж показали, що теплоємності всіх речовин з підвищенням температури зростають, а з пониженням - зменшуються. Графічно ця залежність для водню виражається характерною ступінчастою кривою (рис. 26).

На графіку виділяються паралельні до осі температур ділянки постійної теплоємності, незалежної від температури. В інтервалі низьких температур теплоємність водню $C_v = \frac{3}{2} R$, в інтервалі середніх температур $C_v = \frac{5}{2} R$, а в інтервалі ви-

соких температур $C_v = \frac{7}{2} R$. Виходить, що в інтервалі низьких температур молекули водню поведуться як системи зі ступенями вільності тільки поступального руху, при середніх температурах виникають обертальні ступені вільності, а при високих - коливальні.

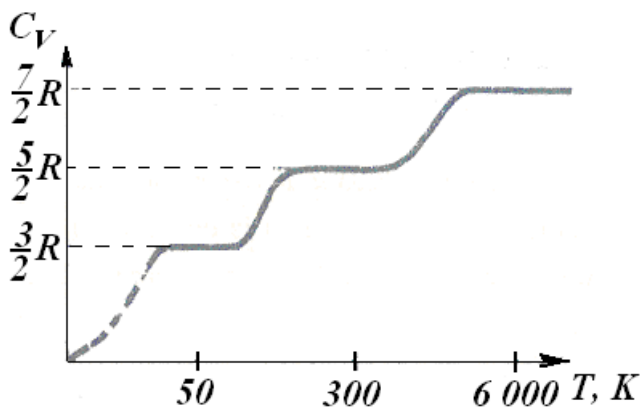


Рис. 26.

тільки квантова теорія.

Отже, закон рівномірного розподілу енергії між усіма ступенями вільності молекул лише наближено можна застосувати для найпростіших газів при не дуже низьких температурах.

Приклад 14.1. Визначити питомі теплоємності при постійному об'ємі c_v і при постійному тиску c_p неону і водню, приймаючи ці гази за ідеальні.

Питому теплоємність c , тобто теплоємність одного кілограма речовини можна отримати, розділивши молярну теплоємність C на масу моля M :

$$c = \frac{C}{M}.$$

Молярні теплоємності молекулярно-кінетична теорія дозволяє висловити через число i ступенів вільності

$$C_v = \frac{i}{2} R \quad \text{и} \quad C_p = \frac{i+2}{2} R,$$

Для неону (одноатомний газ) $i_1 = 3$, $M_1 = 20 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

$$c_{v1} = 624 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}); \quad c_{p1} = 1,04 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Для водню (двоатомний газ) $i_2 = 5$, $M_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

$$c_{v2} = 10,4 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}); \quad c_{p2} = 14,6 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Приклад 14.2. Кисень масою $m = 160$ г нагрівають при постійному тиску від температури $T_1 = 320$ К до $T_2 = 340$ К. Визначити кількість теплоти, яку поглинає газ, зміну внутрішньої енергії і роботу розширення газу.

Кількість теплоти, необхідна для нагрівання газу при постійному тиску:

$$Q = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1).$$

Тут C_p - молярна теплоємність при постійному тиску. Відповідно до класичної теорії теплоємності ідеального газу

$$C_p = \frac{i+2}{2} R.$$

Для всіх двоатомних газів (в разі жорстких молекул) $i = 5$, $C_p = \frac{7}{2} R$; $C_p = 29,09$ Дж/(моль К). $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярна маса кисню.

Відповідно до класичної теорії теплоємність має бути цілою кратною $R/2$, оскільки число ступенів вільності може бути тільки цілим. Ступінь вільності або є, або її немає. Класична теорія не в змозі пояснити хід температурної залежності C_v . Навіть якщо припустити, що з підвищенням температури поступово «включаються» ступені вільності обертового і коливального рухів.

Пояснити температурну залежність теплоємності дає можливість

Зміну внутрішньої енергії визначимо за формулою

$$\Delta U = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1),$$

де C_v - молярна теплоємність газу при постійному об'ємі. Для всіх двоатомних газів, $C_v = 20,78$ Дж/(моль К).

Робота розширення газу в ізобарному процесі

$$A = p\Delta V,$$

де $\Delta V = (V_2 - V_1)$ - приріст об'єму газу, який можна визначити з рівняння Клапейрона - Менделєєва.

Рівняння для початкового і кінцевого станів:

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1,$$

$$pV_2 = \frac{m}{M} RT_2.$$

Віднімаючи з другого рівняння перше, отримаємо

$$p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1),$$

тому робота газу

$$A = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1).$$

Підставивши числа, знайдемо

$$Q = 2,91 \text{ кДж}; \quad \Delta U = 2,08 \text{ кДж}; \quad A = 831 \text{ Дж}.$$

Приклад 14.3. Об'єм аргону, що перебуває під тиском $p = 80$ кПа, збільшився від $V_1 = 1$ л до $V_2 = 2$ л. Наскільки зміниться внутрішня енергія газу, якщо розширення відбувалося а) ізобарно; б) адіабатно?

Запишемо ще один вираз для внутрішньої енергії. Вже було отримано, що.

$U = \frac{m}{M} C_v T$. Підставляючи $C_v = \frac{i}{2} R$ і враховуючи рівняння Клапейрона - Менделєєва,

$pV = \frac{m}{M} RT$, отримаємо

$$U = \frac{i}{2} pV \quad (\text{П 13.1})$$

Зміна внутрішньої енергії в ізобарному процесі (при $p = \text{const}$) матиме вигляд

$$\Delta U = \frac{i}{2} p(V_2 - V_1). \quad (\text{П 13.2})$$

Тепер перейдемо до обчислення ΔU для адіабатного процесу. Перший закон термодинаміки $Q = \Delta U + A$ для адіабатного процесу ($Q = 0$) запишеться у вигляді

$$0 = \Delta U + A,$$

або

$$\Delta U = -A. \quad (\text{П 13.3})$$

Робота газу в адіабатному процесі

$$A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right], \quad (\text{П 13.4})$$

де γ - показник адіабати, рівний відношенню теплоємностей:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}.$$

Для аргону - одноатомного газу - число ступенів вільності молекул $i = 3$, тому $\gamma = 5/3 = 1,67$..

Зміна внутрішньої енергії аргону в адіабатному процесі розширення визначимо з формул (П 13.3) і (П 13.4):

$$\Delta U = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]. \quad (\text{П 13.5})$$

Останню формулу перетворимо за допомогою рівняння Клапейрона-Менделєєва $p_1 V_1 = (m/M)RT_1$:

$$\Delta U = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]. \quad (\text{П 13.6})$$

Підстановка числових значень дає:

а) для ізобарного розширення

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot 0,8 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 121 \text{ Дж},$$

б) для адіабатного розширення

$$\Delta U = \frac{0,8 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{(1,67 - 1)} \left[\left(\frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,67-1} - 1 \right] = -44,6 \text{ Дж}.$$

§ 15. Оборотні і необоротні процеси. Теплові машини і їх ККД. Другий закон термодинаміки

Особливе становище термодинаміки в фізиці пов'язано з тим, що будь-яка форма енергії при її перетворенні, в кінці кінців, переходить в енергію теплових рухів. Якщо, наприклад, в процесі механічного руху енергія тіла зменшується через дії сил тертя, то це відбувається тому, що вона переходить в тепло - тіла, що труться, нагріваються. В тепло переходить і енергія електричного струму, енергія світла, енергія хімічних реакцій і т.д. Будь-який вид енергії в процесі перетворень може пройти через багато форм енергії, але кінцевим результатом усіх таких перетворень неодмінно з'явиться енергія тепла.

Найбільший практичний інтерес має *перетворення механічної енергії в теплову і зворотний процес отримання механічної роботи за рахунок теплової енергії*. Свого часу, винахід методів отримання механічної роботи за рахунок теплоти (парова машина) стало початком нової епохи в історії цивілізації. Наш час є епохою використання ядерної енергії для отримання роботи. Але і ядерна енергія в даний час перетворюється в механічну роботу не безпосередньо, а через посередництво знову-таки теплоти.

Першим законом, що зв'язує механічну і теплову енергії, є закон збереження енергії. Цей закон називається першим законом термодинаміки.

Перш, ніж перейти до змісту другого закону термодинаміки, зупинимося на необоротності теплових процесів.

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

Важливою властивістю механічних рухів є їх оборотність. Яким би не був механічний рух тіла, завжди можливий зворотний рух (крім тих, в яких беруть участь сили тертя).



Рис. 27.

Нехай, наприклад, тіло кинуть в поле тяжіння під деяким кутом до горизонту; описавши певну траєкторію, воно впаде на землю в деякому місці (рис. 27).

Якщо тепер кинути тіло з цього місця під тим же кутом, під яким воно впало і з тією ж швидкістю, то тіло опише ту ж траєкторію, тільки в зворотному напрямку, буде

проходити ті ж точки простору з тими ж швидкостями, що і в прямому русі і впаде в первісному місці. Якщо зняти рух кинутого тіла, а потім прокрутити зняте в зворотному напрямку, то ми побачимо справжній зворотний рух.

Інший приклад - падіння пружної кулі на пружну горизонтальну поверхню. При підйомі кулі проходить через ті ж проміжні стани, які визначаються її координатами і швидкостями, що й при падінні, але в зворотному порядку.

Необоротним процесом називаються процес, який не можна здійснити у зворотному напрямі без змін в оточуючих тілах

Приклад необоротного процесу в механіці - гальмування тіла в результаті тертя. Енергія механічного руху витрачається на збільшення енергії теплового руху частинок. Зростає внутрішня енергія тіла і середовища. Цей прямий процес протікає самовільно: для його здійснення не потрібно протікання ще яких-небудь процесів в оточуючих тілах. Однак зворотний процес сам по собі йти не може - хаотичний рух не може самовільно визвати появу упорядкованого руху частинок.

У молекулярних системах процеси, як правило, є незворотними. Якщо зняти на відео, наприклад, як крапля чорнила падає в воду і розтікається в посудині з водою, то при прокручуванні зйомки в зворотному напрямку ми побачимо процес, який ніколи не відбувається.

Якщо система з яких-небудь причин не знаходиться в стані рівноваги, чи виведена з нього, і після цього надана сама собі (це означає, що вона не піддається зовнішнім впливам), то, як показує дослід, сам собою відбувається перехід до рівноважного стану. У стані рівноваги параметри системи не змінюються з плином часу, а тиск і температура вирівнюються у всьому об'ємі і теж залишаються постійними.

Але коли рівновага вже встановилася, то система не може, як показують досліди, сама собою повернутися до первісного нерівноважного стану.

Будучи результатом узагальнення досліду, це положення називають **основним постулатом термодинаміки**.

Іншими словами, всі теплові явища, що супроводжуються процесами наближення до теплової рівноваги, незворотні.

Так, наприклад, якщо два тіла, які стикаються, мали різні температури і були надані самим собі, то, врешті-решт, температури обох тіл вирівнюються, але зворотний процес - збільшення різниці температур між ними - без зовнішнього впливу не відбувається.

Настільки ж незворотним є процес розширення газу в порожнечу. Газ сам по собі розподіляється рівномірно по всьому об'єму посудини, і такий стан відповідає рівновазі, але він ніколи без стороннього втручання не збереться самовільно знову в одній половині судини.

Незворотними є всі явища переносу: частинок або маси (дифузія), енергії (теплопровідність), імпульсу (внутрішнє тертя). З сказаного ясно, що для досягнення оборотності слід по можливості виключити в системі всякі процеси, що мають характер наближення до теплової рівноваги. Так, не повинно відбуватися безпосереднього переходу тепла від більш нагрітого до менш нагрітого тіла і не повинно бути тертя при русі тіл.

Прикладом **оборотного** процесу є **адіабатне** розширення або стиснення газу. В адіабатному процесі не відбувається передачі теплоти, а повільний рух поршня забезпечує відсутність незворотних процесів розширення газу в порожнечу.

Інший оборотний процес – **ізотермічний**, при якому тепло передається від одного тіла до іншого при однаковій температурі.

Дослід показує, що **теплота і робота** як форми передачі енергії є **нерівноцінними**.

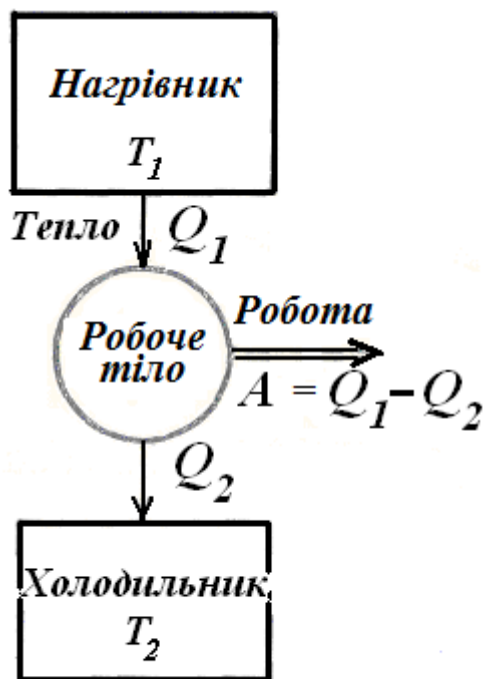


Рис. 28.

Як відомо, механічна робота може безпосередньо переходити в теплоту, наприклад, під час тертя тіл один об одного вони нагріваються. Так в давнину добували вогонь.

При цьому енергія макроскопічного впорядкованого руху **цілком** переходить в енергію мікроскопічних хаотичних рухів молекул речовини.

Зворотний процес перетворення теплоти в роботу такої властивості не має. Результати дослідів показують, що теплоту в роботу перетворити не можна без втрати певної частини теплоти.

Розглянемо, як саме відбувається перетворення теплоти в механічний роботу.

Для того щоб теплота могла бути використана для отримання роботи, необхідно, очевидно, якимось чином забрати її від якого-небудь тіла.

Це можна зробити, наприклад, привівши з ним в контакт інше тіло більш низької температури. Завдяки теплопровідності буде проходити процес вирівнювання температур обох тіл і передача тепла від одного з них до іншого. Однак незворотний процес теплопровідності сам по собі не супроводжується здійсненням роботи, тому що при цьому процесі немає ніякого переміщення тіл. Значить, простий обмін теплом двох дотичних тіл з різними температурами не може привести до здійснення роботи. Необхідне третє проміжне тіло, яке відбирало б тепло від більш нагрітого тіла і здійснювало б роботу переміщення першого тіла в просторі. Таке третє тіло називають тому **робочим тілом**.

Більш нагріте тіло, від якого робоче тіло отримує теплоту, називають **нагрівачем**, а холодне тіло, якому тепло передається, - **холодильником**.

Періодично діючий двигун, що здійснює роботу за рахунок отриманого ззовні тепла, називається **тепловою машиною**. Схематично теплову машину можна уявити, як показано на рис. 28.

Будемо вважати, що робоче тіло, здійснивши певні процеси, при яких через його посередництво від нагрівача до холодильника було передано деяку кількість теплоти, а ним самим здійснена деяка робота, повертається в початковий стан, щоб знову почати весь процес. Сукупність змін стану тіла, в результаті яких стан відновлюється, називається **круговим процесом** або **циклом**.

На p, V - діаграмі цикл зображується замкнутою кривою.

Цикл, який виконує робоче тіло, наприклад газ, можна розбити на процеси розширення ($1 \rightarrow 2$) і стиснення ($2 \rightarrow 1$) газу (рис. 29). Робота розширення, яка чисельно дорівнює площі фігури $1a2V2V11$, додатна ($dV > 0$), робота стиснення, яка чисельно дорівнює площі фігури $2b1V1V22$, від'ємна ($dV < 0$). Робота, яка виконується за цикл,

$$A = A_{1 \rightarrow 2} - |A_{2 \rightarrow 1}|$$

визначається заштрихованою площею, яка охоплюється кривою $1a2b1$. Якщо за цикл виконується додатна робота $A > 0$, то він називається **прямим** (цикл проводиться за годинниковою стрілкою).

Для того, щоб робота, яка здійснюється за цикл, була додатною, тиск (а отже, і температура) при розширенні мають бути більшими, ніж при стисненні. Для цього робочому тілу потрібно в ході розширення надавати теплоту (Q_1 на рис. 29), а в ході стиснення віднімати від нього теплоту (Q_2 на рис. 29).

Запишемо рівняння першого закону термодинаміки для розширення і стиснення.

При розширенні робочому тілу надається кількість теплоти Q_1 , і тіло виконує роботу розширення A_{12} . Внутрішня енергія змінюється на $U_2 - U_1 = \Delta U$.

$$Q_1 = \Delta U + A_{12} \quad (15.1)$$

Потім робоче тіло стискається, над ним здійснюється робота A_{21} , яка менше, ніж A_{12} , і від нього відбирається кількість теплоти Q_2 . Внутрішня енергія зміню-

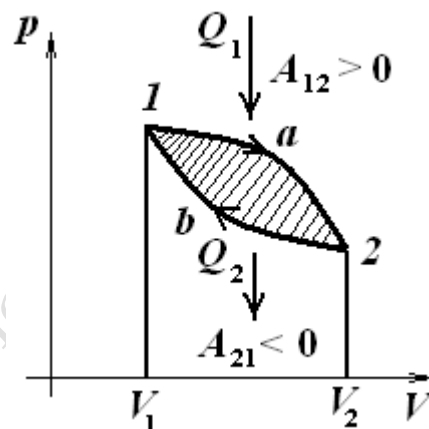


Рис. 29.

ється на величину $U_1 - U_2 = -\Delta U$. Робота стиснення зазвичай виконується за рахунок використання частини роботи, виконаної при розширенні робочого тіла, наприклад, за рахунок кінетичної енергії маховика, який почав обертатися при розширенні робочого тіла.

$$Q_2 = -\Delta U - A_{21} \quad (15.2)$$

Якщо рівняння (15.1) і (15.2) скласти, то отримаємо, що робота, яка здійснюється тепловою машиною, дорівнює різниці між отриманою і відданою кількістю теплоти:

$$Q_1 - Q_2 = A_{12} - A_{21} = A.$$

Після закінчення циклу робоче тіло повертається в початковий стан, внутрішня енергія його не змінюється. Тому робота циклу може виконуватися тільки за рахунок зовнішніх джерел, які підводять до тіла теплоту.

Цикл зі здійсненням роботи використовує, принаймні, два різних процеси (наприклад, ізотермічний і ізохоричний). Таким чином, в тепловій машині перетворюється в роботу тільки частина отриманого від нагрівача тепла

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (15.3)$$

Виникає питання: чи не може робоче тіло цілком перетворити в роботу отримане тепло Q_1 ?

Схема такого процесу зображена на рис. 30.

Відповідь на таке питання дає другий закон термодинаміки. Другий закон термодинаміки, як і перший, є узагальненням дослідних фактів. Він може бути сформульований в наступному вигляді:

Неможливо здійснити циклічний процес, єдиним результатом якого було б перетворення в роботу теплоти, відібраної у якого-небудь тіла, без того, щоб відбулися якісь зміни в навколишніх тілах. (Формулювання У.Томсона)

Іншими словами, неможливо отримати роботу за рахунок систематичного охолодження одного тіла без будь-яких змін у всіх інших тілах.

Таким чином, теплота, віднята від джерела, може бути перетворена в роботу за неодмінної умови, що крім цього перетворення має змінитися стан якихось інших тіл. Цими іншими тілами, зокрема, є холодильники, яким робоче тіло віддає частину отриманої теплоти.

Отже, можливість отримувати роботу за рахунок тепла оплачується, взагалі кажучи, високою ціною у вигляді тепла Q_2 , яке марно втрачається і віддається холодильнику.

Якби це було не так, то це означало б, що холодильник не потрібен для перетворення теплоти в роботу. Тоді для отримання роботи можна було б скористатися такими тілами, як вода океану, Земна атмосфера і т.д. від яких можна запозичувати практично необмежену кількість теплоти. Оскільки запаси енергії в морях і океанах, в атмосфері, в Земній корі можна вважати невичерпними, така машина практично не відрізнялася б від вічного двигуна. Описана гіпотетична теплова

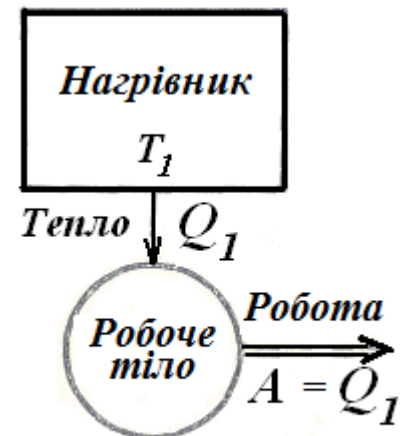


Рис. 30

машина, яка безперервно працювала би, перетворюючи всю взятую в якого-небудь тіла теплоту на ціло в роботу називається *вічним двигуном другого роду*, на відміну від вічного двигуна першого роду, який би здійснював роботу з нічого, без витрат енергії.

Вічний двигун першого роду суперечить закону збереження енергії. Вічний двигун другого роду, який використовує тільки один тепловий резервуар, суперечить другому закону термодинаміки.

Коефіцієнт корисної дії теплового двигуна, за визначенням, дорівнює відношенню кількості теплоти, перетвореної на роботу за один цикл, до всієї підведеної до робочого тіла кількості теплоти позначається грецькою буквою η («ета»)

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (15.4)$$

де Q_1 — кількість теплоти, отримана від нагрівача, Q_2 — кількість теплоти, віддана холодильнику, A — термодинамічна робота.

Для вічного двигуна другого роду.

$$Q_2 = 0, \quad \eta = 1.$$

Дослід показує, що *вічний двигун другого роду неможливий*. Цей принцип заборони вічного двигуна другого роду також є формулюванням другого закону термодинаміки.

Вже зазначалося, що в системі тіл, що знаходяться в тепловій рівновазі без зовнішнього втручання жодних процесів відбуватися не може. Ця обставина має інший аспект - *неможливо отримати роботу за рахунок енергії тіл, що знаходяться в тепловій рівновазі*, тому що робота пов'язана з механічним рухом, тобто з переходом енергії в кінетичну енергію тел.

Другий закон термодинаміки встановлює напрямок протікання процесів, що відбуваються в природі. Наведемо ще одне формулювання другого закону термодинаміки:

теплота не може сама собою переходити від холодного тіла до гарячого. (Формулювання Клаузіуса).

§ 16. Цикл Карно

«Всюди, де є різниця температур, можливо отримання роботи». Так писав у 1824 р. Саді Карно, французький інженер, засновник термодинаміки.

Розглянемо круговий процес, за допомогою якого тепло, забране у якого-небудь тіла, можна **перетворити в роботу** і до того ж **найкращим чином**, тобто так, щоб отримана робота була максимально можливою.

Для цього цикл має використовувати одні тільки оборотні процеси. Такий оборотний кру-

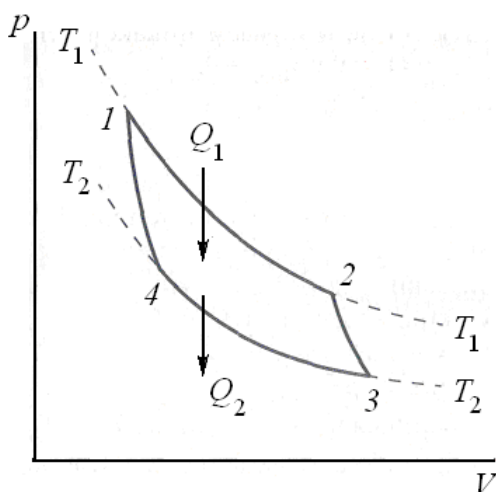


Рис. 31

говий процес, в якому відбувається перетворення теплоти в роботу, був запропонований французьким фізиком С. Карно. Цикл складається з двох ізотермічних і двох адіабатичних процесів, які послідовно чергуються

В якості робочого тіла виберемо один моль ідеального газу.

Нехай газ спочатку стиснутий до деякого тиску і перебуває в контакті з нагрівачем при температурі T_1 (точка 1, рис. 31). Процес теплопровідності при цьому не відбувається, тому що немає різниці температур. Не відбувається і передачі тепла без здійснення роботи. Надамо тепер робочому тілу можливість розширитися (ділянка 1 \rightarrow 2), не перериваючи його контакту з нагрівачем. Розширення, отже, буде ізотермічним. При цьому буде здійснена робота

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1, \quad (16.1)$$

де Q_1 - кількість тепла, відібране газом від нагрівача.

Отримане робочим тілом тепло потрібно передати холодильнику. Цю передачу не слід здійснювати прямим дотиком робочого тіла з холодильником, тому що температура робочого тіла вище температури холодильника і передача тепла при контакті не буде супроводжуватися виконанням корисної роботи. Тому робоче тіло треба спочатку охолодити до температури холодильника, і вже після цього їх можна привести в контакт. Для охолодження робочого тіла слід від'єднати його від нагрівача, теплоізулювати і піддати адіабатному розширенню, до тих пір, поки воно не прийме температуру холодильника (ділянка 2 \rightarrow 3) ..

Робоче тіло додатково здійснює механічну роботу

$$A_2 = C_V (T_1 - T_2). \quad (16.2)$$

На цьому закінчується перша половина циклу, під час якої тіло виконало корисну роботу за рахунок тепла, отриманого від нагрівача.

Тепер необхідно повернути робоче тіло в початковий стан. Для цього робоче тіло стискають, не перериваючи його контакту з холодильником, тобто ізотермічно (ділянка 3 \rightarrow 4) ..

Робота ізотермічного стиснення:

$$A_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = Q_2 \quad (16.3)$$

виділяється у вигляді тепла і передається холодильнику.

Потім, ізулювавши робоче тіло від холодильника, його додатково стискають адіабатно (ділянка 4 \rightarrow 1), так щоб воно нагрівалося до температури нагрівача. Після цього робоче тіло приводять в контакт з нагрівачем, і цикл на цьому завершується: робоче тіло перебуває в початковому стані і процес може бути знову розпочатий.

При адіабатному стисканні тіло нагрівається за рахунок зовнішньої роботи, що здійснюється над ним.

Адіабатні ділянки циклу не впливають на загальний результат, оскільки роботи на них є рівними і протилежними за знаком.

$$C_V (T_1 - T_2) = - C_V (T_2 - T_1). \quad (16.4)$$

Корисна робота за цикл

$$A = Q_1 - Q_2.$$

ККД циклу

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (16.5)$$

Підставляючи значення Q_1 и Q_2 , отримаємо

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (16.6).$$

Оскільки стани 2 і 3 лежать на одній адіабаті, то параметри газу пов'язані рівнянням Пуассона

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (16.7)$$

Те ж саме має місце для станів, що описуються точками 4 і 1

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (16.8)$$

Розділивши рівняння (16.7) на рівняння (16.8) і добуваючи корінь $\gamma - 1$ степені, отримаємо

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (16.9)$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (16.10)$$

Як видно з (16.10), ККД теплової машини навіть в ідеальному випадку повністю оборотного циклу завжди менше одиниці і залежить від співвідношення між температурами нагрівача і холодильника. У циклі Карно - найкращою з мисливих теплових машин - були забезпечені всі умови для використання теплової енергії. Тому більш високий ККД, ніж у циклі Карно, отримати принципово неможливо.

ККД реальної теплової машини завжди менше ККД циклу Карно через необоротні процеси, які неминуче відбуваються в ній. Основне застосування теплові двигуни, в першу чергу турбіни, в даний час знаходять на теплових і атомних електростанціях.

Температурою T_2 в формулі (16.10) є зазвичай температура навколишнього повітря, так що вона не може бути знижена. Тому для зменшення частки марно втрачаемого тепла в техніці прагнуть домогтися роботи двигуна по можливості при більш високій температурі нагрівача T_1 . Зокрема, сучасні парові турбіни працюють на перегрітій парі при температурах 600°C та при тисках 100-200 атмосфер.

Приклад 16.1 .. У водо-водяному ядерному реакторі ВВЕР перегріта водяна пара генерується в активній зоні реактора і направляється в турбіну. При тисках 12- 60 атм температура пари становить 330°C . Відпрацьована пара направляється в озеро-відстійник при температурі близько 20°C . Який максимально можливий термічний ККД атомної електростанції?

Скористаємося формулою (16.10), попередньо перейшовши від шкали Цельсія до шкали Кельвіна.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(273 + 330) - (273 + 20)}{(273 + 330)} = 51,4\%.$$

Звичайно, реальний ККД станції набагато нижче.

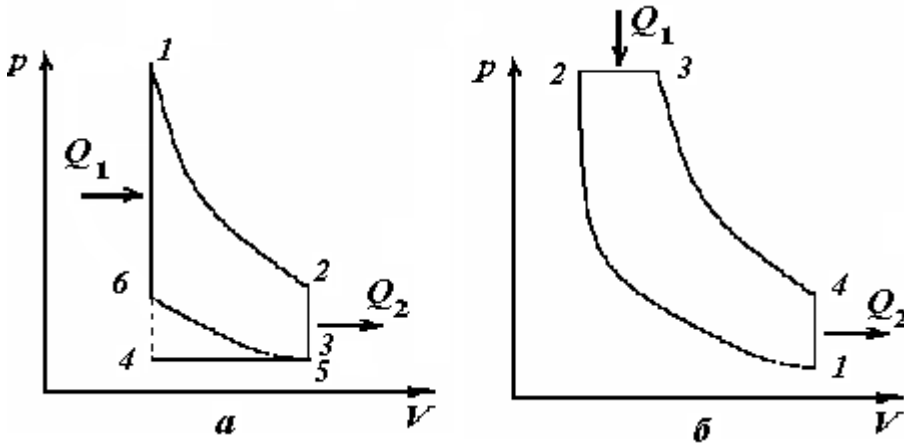


Рис. П.16.1

Приклад 16.2. Для ілюстрації реальних технічних циклів наведемо цикл чотиритактного двигуна внутрішнього згоряння - цикл Отто (рис. П. 16.1, а), що складається з ізобари, двох ізохор і двох адіабат.

ККД циклу дорівнює

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}$$

Відношення V_2/V_1 називається ступенем стиснення

ня. Чим більше ступінь стиснення, тим більше ККД.

На рис. П. 16.1, б зображений цикл Дизеля, що складається з двох адіабат, ізохори і ізобари. ККД циклу

$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^\gamma - 1}{\gamma \left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right) \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}.$$

На всіх стадіях розглянутого циклу Карно ніде не допускається стикання тіл з різними температурами і, таким чином, уникається виникнення незворотного процесу теплопровідності. Весь цикл проводиться, отже, оборотним шляхом.

Якщо звернути цикл Карно, то отриманий пристрій (**холодильна машина**) буде за рахунок роботи зовнішніх сил відбирати теплоту у більш холодного тіла і передавати його більш нагрітому. (Для опису роботи холодильної машини потрібно на рис. 28 всі стрілки повернути у зворотний бік). Ефективність холодильної машини прийнято характеризувати *холодильним коефіцієнтом*

$$\eta_x = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}, \quad (16.11)$$

де Q_2 - кількість теплоти, відібрана у більш холодного тіла, A - витрачена для цього робота, Q_1 - кількість теплоти, віддана більш нагрітому тілу.

Якщо холодильна установка працює по оборотному циклу Карно, то

$$\eta_x = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (16.12)$$

Відзначимо, що на відміну від традиційного поняття ККД, холодильний коефіцієнт може бути більше одиниці, що, звичайно, не порушує закону збереження енергії.

Приклад 16.3. Мотор домашнього холодильника споживає потужність 200 Вт. Вважаючи, що холодильник працює по зворотному циклу Карно, визначити кількість теплоти, яка поступає в кімнату за секунду. Вважати, що в камері холодильника підтримується температура - 5 °С, а температура навколишнього повітря в кімнаті 23 °С.

З формул (16.11) і (16.12) для холодильного коефіцієнта холодильника маємо.

$$\frac{Q_2}{A} = \frac{Q_1 - A}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

$$Q_1 = A \frac{T_1}{T_1 - T_2} = Nt \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 200 \frac{296}{296 - 268} = 2114 \text{ Дж.}$$

Таким чином, домашній холодильник непогано обігріває кімнату - як піч потужністю приблизно 2 кВт! Слід, правда, зазначити, що в холодильнику основна передача тепла заснована не на циклі Карно, а на фазових переходах - випаровуванні і конденсації.

§ 17. Статистична вага. Ентропія.

Будемо називати стан системи, заданий за допомогою макроскопічних параметрів – об'єму, тиску, температури, числа молей - її **макростаном**.

Разом з тим молекули, з яких складається система (наприклад, газ), можуть перебувати в різних частинах об'єму і набувати різних значень енергії або імпульсу. Кожний стан термодинамічної системи, якому відповідає певний розподіл її частинок за координатами та енергіями або імпульсами називають **мікростаном**.

Статистичною вагою (або термодинамічною ймовірністю) Ω називають число мікростанів, за допомогою яких здійснюється даний макростан.

На відміну від математичної ймовірності, яка звичайно визначається як дійсне число в інтервалі від 0 до 1, термодинамічна ймовірність виражається великими числами.

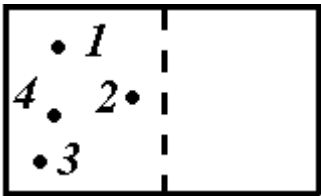
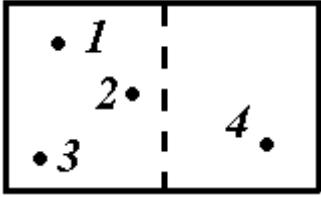
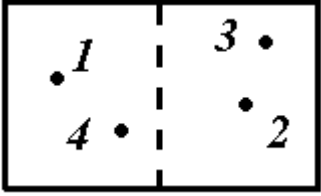
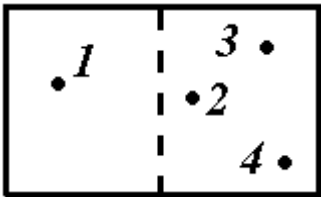
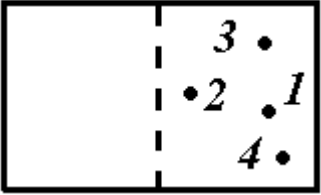
Пояснимо це прикладом. Уявімо собі посудину, подумки розділену на дві половини, і нехай в ній знаходиться, наприклад, 4 молекули. Молекули можуть хаотично переміщатися і, розміщаються тим чи іншим порядком, створюючи певні макростани. Кожній з молекул ми припишемо певний номер - 1, 2, 3, 4, за яким їх можна відрізнити одну від одній.

Під макростаном будемо розуміти різні способи розміщення молекул в обох половинах. Наприклад, в лівій половині судини може перебувати одна молекула (будь-яка), а в правій половині - три молекули. Назвемо це станом 1 - 3. Такий макростан реалізується чотирма способами (мікростанами) - в лівій половині може побувати по черзі кожна з чотирьох молекул.

Стан, при якому в правій частині судини зовсім немає жодної молекули (4 - 0), очевидно може здійснитися тільки одним способом. Оскільки молекул небагато, визначити статистичні ваги при інших розподілах в цьому прикладі можна простим підрахунком.

Всі можливі розподіли чотирьох молекул за половинами судини наведені в таблиці 18.1.

Таблиця 18.1

Макростан	Число способів (статистична вага Ω)
	4 - 0 1
	3 - 1 4
	2 - 2 6
	1 - 3 4
	0 - 4 1

Можливі варіанти розподілу: $\Omega = 1, 4, 6$. Найбільшим числом способів - шістьма - здійснюється стан, при якому зліва і справа по дві молекули, тобто рівномірний розподіл молекул. Статистична вага цього макростану максимальна. Цей стан є рівноважним.

Нехай спочатку все чотири молекули перебували в лівій половині судини (стан 4 - 0). З плином часу, рухаючись хаотично, деякі з молекул виявляться в правій половині. Це буде означати, що газ розширився. Чи можливо, щоб всі молекули знову самі по собі за рахунок хаотичного руху зібралися знову в лівій половині? Це означало б, що газ спочатку розширився, а потім самовільно стиснувся, тобто процес розширення буде оборотним. Таке можливо в одному з 16 розміщень - ймовірність досить велика.

Однак таке можливо тільки при дуже малому числі молекул.

Якщо в загальному випадку в посудині є N молекул газу, і вони нумеровані, то треба звернутися до математичної комбінаторики. Нехай в одній половині (на-

приклад, в лівій) міститься n молекул, а в іншій ($N - n$) молекул. Кількість сполучень з N по n дається формулою

$$Z = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (\text{при цьому вважається, що } 0! = 1). \quad (17.1)$$

Число молекул газу не просто дуже велике, воно фантастично величезне - за нормальних умов в 1 см^3 газу міститься $2,69 \cdot 10^{19}$ молекул.

Якщо за формулою (18.1) обчислити ймовірність стану газу, коли все молекулі зосередяться в лівій половині, залишивши праву вільною, отримаємо фантастично неймовірно малу величину.

Ясно, що ймовірність того, що після розширення газу в порожнечу він самовільно стиснеться в одній половині судини, настільки мала, що ця подія практично нездійсненна (хоча і не заборонена законами механіки).

Таким чином, процес розширення газу в порожнечу є незворотним в тому сенсі, що його перебіг в зворотному напрямку практично неймовірний.

Разом з тим, значення числа розміщень Z буде найбільшим при $n = N/2$, тобто найбільшою кількістю способів здійснюється рівномірний розподіл молекул в об'ємі судини.

На досліді встановлено, що якщо система спочатку не перебувала в стані рівноваги і була надана сама собі, то сам по собі відбудеться перехід до рівноважного стану. Якщо вважати, що всі стани рівноймовірні, то це означає, що надана самій собі макросистема прагне переходити від менш імовірних станів до більш імовірних - рівноважних. В цьому суть незворотності: в принципі, зворотний процес можливий, але ймовірність його мізерно мала.

Здавалося, статистична вага може служити в якості величини, що визначає ймовірність стану. Але є незручності: по-перше, статистична вага виражається дуже великими числами, по-друге, ймовірність незалежних подій дорівнює добутку ймовірностей, тобто статистична вага не є адитивною величиною.

Тому в якості характеристики ймовірності стану системи згідно Л. Больцману прийнято величину

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (17.2)$$

Цю величину S називають **ентропією** системи, а рівняння (17.2) - рівнянням Больцмана, тут k - стала Больцмана..

Таким чином, ентропія визначається логарифмом числа мікростанів, за допомогою яких може бути реалізовано даний макростан. Використання логарифма у визначенні ентропії дозволяє звести множення ймовірностей до додавання ентропій.

Ентропія є величина адитивна, тобто ентропія термодинамічної системи дорівнює сумі ентропій всіх її частин.

Легко бачити, що будь-яке впорядкування в системі призводить до зменшення статистичної ваги, так як упорядкований стан можна отримати меншим числом способів, ніж повністю хаотичний, безладний. Тому ентропія є кількісною мірою відсутності впорядкованості в даній системі, або іншими словами, **ентропія - міра молекулярного безладу, міра зростання хаосу.**

У стані рівноваги - найбільш ймовірного стану системи - число мікростанів максимально, при цьому максимальна і ентропія. Оскільки реальні процеси незворотні, то можна стверджувати, що **в ході незворотного процесу ентропія ізольованої системи зростає**.

Це твердження носить назву **закону зростання ентропії або другого закону термодинаміки**.

При перебігу реального процесу в ізольованій макросистемі ця система переходить зі стану з меншою в стан з більшою термодинамічною ймовірністю. Це відбувається до тих пір, поки ймовірність стану не стане максимальною.

Висновок, що всякий самовільний процес протікає в напрямі збільшення ентропії не означає, що протилежний напрям його категорично заборонений, а означає лише, що перехід до рівноважного стану є більш ймовірним, ніж самовільне віддалення від рівноважного стану. Отже допускається, хоча з малою ймовірністю, зменшення ентропії.

Це відбувається в зумовлених хаотичним рухом молекул системи **флуктуаціях** - місцевих випадкових відхиленнях густини газу від середнього значення.

Тобто ентропія станів замкнутої системи на певному відрізку часу може спадати, а не зростати, або залишатися незмінними.

Приклад 17.1. Розглянемо, як змінюється ентропія ідеального газу при його:

- а) ізохорному нагріванні;
- б) ізотермічному розширенні;
- в) адіабатному розширенні?

Яке статистичне тлумачення можна дати цим процесам?

Статистична фізика пов'язує ентропію з ймовірністю здійснення даного макроскопічного стану системи. Ентропія визначається через логарифм статистичної ваги Ω :

$$S = k \ln \Omega (\epsilon, N),$$

Як було відзначено, ентропія S характеризує ступінь безладдя в макросистемі - станам з великим безладдям відповідає більша статистична вага Ω , ніж в більш упорядкованому стані.

Характеризуючи ступінь безладу, необхідно враховувати як розкид молекул по швидкостям (енергіям), так і по простору. З підвищенням температури молекули більше розкидані по швидкостям, отже, безлад стає більше. Зі збільшенням об'єму просторовий безлад також зростає і, навпаки, зі зменшенням об'єму - зменшується. В кожному випадку необхідно оцінювати, який із двох процесів превалює.

а). Ентропія зростає. Надання системі теплоти призводить до підвищення температури, посилення хаотичного руху молекул, збільшення ступеня безладу в системі, збільшення середньої енергії молекул і тому до зростання числа Ω можливих енергетичних станів. А це означає, за визначенням, ($S = k \ln \Omega$) зростання ентропії.

б) Температура залишається постійною, однак зі збільшенням об'єму збільшується просторовий безлад - кількість місць, які можуть займати молекули, число яких незмінно. Отже, збільшується кількість різноманітних можливостей розміщення на цих місцях, тобто кількість мікростанів Ω . За визначенням ($S = k \ln \Omega$) ентропія зростає.

в) Ентропія не змінюється. При адіабатному розширенні газу за рахунок збільшення об'єму (див. п. б) ентропія зростає. Але за рахунок зменшення температури, яке при цьому відбувається, ентропія зменшується (див. п. а). Ці дві тенденції повністю компенсують одна одну.

При абсолютному нулі температури будь яке тіло матиме найбільшу впорядкованість молекул. Ймовірність такого стану $\Omega = 1$. Тому $S = k \ln 1 = 0$, тобто **ен-**

тропія системи при абсолютному нулі має нульове значення. У цьому полягає теорема Нернста або **третій закон термодинаміки**.

§ 18. Ентропія як термодинамічна функція стану

Поняття ентропії було введено в термодинаміку німецьким фізиком Р. Клаузиусом. *Ентропією* називається величина, зміна якої в системі при елементарному оборотному процесу дорівнює теплоті δQ цього процесу, поділеній на температуру T

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.1)$$

За знаком зміни ентропії системи можна судити про направлення теплообміну. Якщо система отримує тепло ($\delta Q > 0$), то її ентропія зростає, $dS > 0$, якщо віддає ($\delta Q < 0$), - ентропія убиває, $dS < 0$.

Ентропія є функцією стану, тобто не залежить від способу досягнення цього стану, а визначається параметрами цього стану.

З формули (18.1) випливає, що ентропія вимірюється в джоулях на кельвін (Дж/К).

При скінченному оборотному переході будь-якого виду зміна ентропії записується в інтегральній формі

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (18.2)$$

Методами статистичної фізики доказывается, що якщо кількість теплоти δQ надається системі в ході необоротного процесу, ентропія зростає. У всіх необоротних процесах ентропія ізольованої системи завжди зростає. Тоді замість формули (18.1) можна записати

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (18.3)$$

де знак рівності відноситься до оборотних, знак нерівності - до необоротних процесів.

Якщо з'єднати формулу для ентропії (18.1) з першим законом термодинаміки $\delta Q = dU + pdV$, то для оборотних процесів отримаємо так зване **основне рівняння термодинаміки**

$$TdS = dU + pdV. \quad (18.4)$$

Обчислимо зміну ентропії в процесах ідеального газу. Нехай початковий і кінцевий стани газу визначаються параметрами p_1, V_1 і p_2, V_2 .

З урахуванням того, що $dU = \frac{m}{M} C_v dT$ і $pV = \frac{m}{M} RT$, маємо

$$dS = \frac{m}{M} C_v \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}. \quad (18.5)$$

Логарифмуючи рівняння стану і взявши диференціал логарифма, отримаємо співвідношення

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}. \quad (18.6)$$

З урахуванням рівняння $C_p = C_v + R$, формулі (17.5) надамо вигляду

$$dS = \frac{m}{M} C_p \frac{dV}{V} + \frac{m}{M} C_v \frac{dp}{p}. \quad (18.7)$$

Інтегруючи останній вираз від стану 1 до стану 2, отримаємо

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \right). \quad (18.8)$$

Якщо початковий стан газу описується параметрами V_1, T_1 , а кінцевий стан – V_2, T_2 , то зміна ентропії ідеального газу описується формулою

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (18.9)$$

Найбільш важливою особливістю ентропії є її поведінка в необоротних процесах. Покажемо це на наступному прикладі.

Приклад 18.1. Обчислимо зміну ентропії при розширенні ідеального газу в порожнечу – явно необоротний процес. Нехай в одній з двох теплоізованих посудин, з'єднаних трубою з закритим вентилям, міститься деяка маса m ідеального газу, а в іншій посудині – вакуум (рис. П. 18.1). Об'єми посудин V_1 і V_2 .

Після відкриття вентиля газ заповнює обидві посудини і приходять в стан термодинамічної рівноваги.

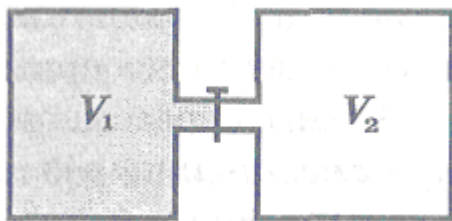


Рис. П. 17.1

При цьому процес проходить без теплообміну ($\Delta Q = 0$) і без виконання роботи ($A = 0$). Отже, за першим законом термодинаміки $\Delta U = 0$, тобто кінцева температура дорівнює первісній. Це дозволяє провести розрахунок приросту ентропії по оборотному ізотермічному процесу :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (\text{П. 18.1})$$

Під знаком логарифма стоїть величина, завжди більша одиниці. Тому $\Delta S > 0$, тобто ентропія при розширенні ідеального газу в порожнечу збільшилася.

Аналогічно можна показати збільшення ентропії під час теплопередачі, взаємної дифузії газів і т.д. Таким чином, для будь-яких процесів загальним законом природи є закон зростання ентропії в необоротних процесах в замкнутих системах.

Якщо замкнута (тобто теплоізована) система в деякий момент часу знаходиться в нерівноважному стані, то процеси, що протікають в ній, призводять до зростання ентропії.

Якщо процес відбувається уздовж адіабати, то ентропія системи не змінюється ($\delta Q = 0$ і $S = \text{const}$). Отже, адіабати - це одночасно і ізоентропи.

Всі процеси, що протікають в природі самовільно, - від теплообміну до хімічних реакцій - протікають так, що ентропія зростає. Необхідна спеціальна взаємодія з навколишнім середовищем, щоб перешкоджати зростанню ентропії. Прикладом можуть служити живі істоти.

Саме тому, що енергія має властивість зберігатися в замкнутій системі, вона не може служити функцією, яка б показала, в якому напрямку йдуть процеси. У замкнутій системі енергія на початку і в кінці одна і та ж.

Ентропія ж, в процесах, які природно протікають, завжди зростаюча, дозволяє судити, який напрямок процесу є можливим і який ні, який стан є початковим і який кінцевим.

Приклад 18.2. Визначити зміну ΔS ентропії при ізотермічному розширенні азоту масою $m = 10$ г, якщо тиск газу зменшився від $p_1 = 1,1$ МПа до $p_2 = 50$ кПа.

Для ізотермічного процесу в виразі для приросту ентропії

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

Температуру, як постійну величину, можна винести за знак інтеграла

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T}, \quad (\text{П } 18.2)$$

тобто зміна ентропії дорівнює відношенню наданої газу теплоти до абсолютної температури.

Відповідно до першого закону термодинаміки, кількість теплоти, яку отримав газ, дорівнює сумі приросту внутрішньої енергії і роботи, яку здійснює система:

$$Q = \Delta U + A.$$

Для ізотермічного процесу $\Delta U = 0$, тому $Q = A$. Робота A газу в ізотермічному процесі

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{П } 18.3)$$

Підставляючи (П 18.3) в (П 18.2), знайдемо шукану зміну ентропії

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (\text{П } 18.4)$$

Обчислюючи, знайдемо

$$\Delta S = 9,17 \text{ Дж/К.}$$

§ 19. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Ми визначили ідеальний газ як газ, що складається з молекул, які не взаємодіють між собою, а самі молекули ми при цьому вважали матеріальними точками, тобто ми нехтували їх розмірами та об'ємом.

Відсутність взаємодії між молекулами означає, що на молекули в проміжках між зіткненнями не діють будь-які сили, що вони рухаються вільно. Тим часом, при зіткненнях молекул між собою, вони змінюють свою швидкість, що очевидно, неможливо без дії сили. Отже, міжмолекулярні сили існують, але вони стають помітними тільки при зіткненнях, коли відстані між молекулами дуже малі.

Відсутність об'єму у молекул означає, що об'єм посудини весь цілком доступний для руху кожної молекули, тому що всі інші молекули, будучи точками, не займають об'єму. Ми знаємо, що молекули дійсно мають певні розміри. Радіус молекул більшості газів $\sim 0,1$ нм. Для об'єму однієї молекули виходить $4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. В одному кубічному метрі газу за нормальних умов міститься $2,69 \cdot 10^{25}$ молекул. Їх сумарний власний об'єм становить $4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 \cdot 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^3 \approx 10^{-4} \text{ м}^3$. Таким чином, на частку молекул доводиться тільки одна десятитисячна частина всього об'єму газу.

Обидва припущення, покладені в основу теорії ідеального газу, є наближеними. Рівняння Клапейрона-Менделєєва так само є наближеним. Воно справедливе тільки при досить малих тисках. При підвищенні тиску спостерігаються відхилення від таких газових законів, як закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака, які є прямими наслідками рівняння стану Клапейрона-Менделєєва.

Приклад 19.1. Наведемо для порівняння дослідні і розраховані за рівнянням Клапейрона-Менделєєва значення об'єму, який займає один моль вуглекислого газу при температурі 320 К і різних тисках ...

Таблиця 19.1

Тиск, атм	Об'єм, л	
	Дослідні дані	За рівнянням Клапейрона-Менделєєва
1	26,2	26,3
10	2,52	2,63
40	0,54	0,66
100	0,098	0,26

Як видно з наведених даних, вже при тисках в декілька десятків атмосфер спостерігаються помітні відхилення від законів ідеального газу, а при тиску 100 атм рівняння Клапейрона-Менделєєва зовсім не придатне.

Дослід, таким чином, показує, що реальні гази значно відрізняються за своїми властивостями від ідеальних.

Невідповідність даних дослідів про залежність об'єму газу від тиску рівнянню стану ідеального газу носить не тільки кількісний характер, але з ним пов'язані важливі якісні зміни.

Відомо, що при певних значеннях тиску і температури гази конденсуються, тобто переходять в рідкий стан. Таке явище ні в якій мірі не впливає з рі-

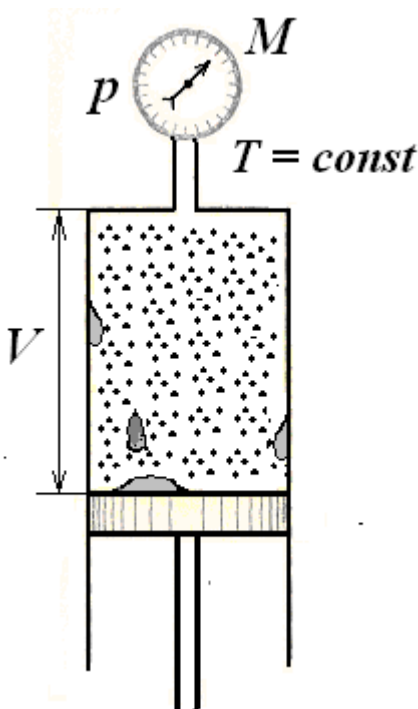


Рис. 32.

вняння стану ідеального газу. Цей процес можна досліджувати експериментально в наступній установці.

Нехай досліджуваний газ поміщений в посудину, закриту рухомих поршнем (рис. 32). Будемо підтримувати його температуру постійною, але нижче характерного для кожного газу значення.

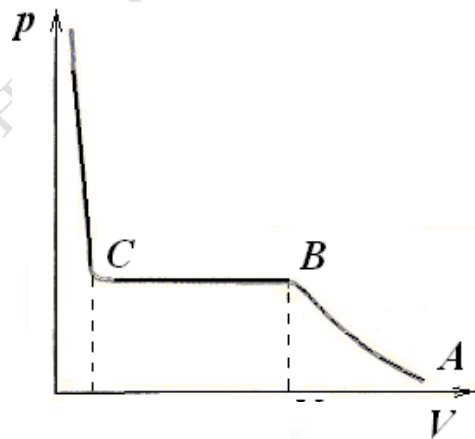
Процес стиснення зручно графічно зобразити ізотермою.

По осі ординат будемо відкладати тиск, вимірюваний манометром, по осі абсцис - молярний об'єм газу (або питомий об'єм).

Під час підйому поршня і, отже, зменшення об'єму, тиск невпинно зростає, спочатку обернено пропорційно об'єму (ділянка AB). Так триває до тих пір, поки об'єм не зменшиться до V_1 (рис. 33).

Подальше зменшення об'єму до значення V_2 не спричиняє зміни тиску. Якраз в цей момент часу можна помітити, що на поверхні поршня і на стінках посудини з'являються просування порш-збільшенням кіль-зменшенням кіль-постійним, поки повненим рідиною.

Якщо продомати поршень, тоб-тиск різко збіль-



крупельки рідини. Подальше ня вгору супроводжується кості рідини над поршнем і кості газу. Тиск залишається весь об'єм не опиниться за- V_2 - об'єм рідини. вжувати і після цього підні-то стискати вже рідину, то шиться - рідини, як відомо, мало стисливі.



Рис. 34

При тисках і об'ємах, відповідних ділянці BC , частина об'єму зайнята рідиною, інша частина - газом, який в цьому випадку називається насичення паром. Ордината, відповідна ділянці BC , визначає тиск насиченої пари.

Повторимо цей дослід при інших температурах і отримаємо сім'ю експериментальних ізотерм (рис.34). З підвищенням температури горизонтальні лінії - ізобари насичуючих пар, які відповідають двофазному стану, стають все коротшими. Це пов'язано з тим, що при підвищенні температури питомий

об'єм насичуючих пар стає менше і точка B пересувається вліво. З іншого боку, питомий об'єм рідини зростає, точка C переміщається вправо. При деякій температурі обидві точки зливаються, і тоді зникає різниця між рідким і газоподібним станами.

Цей стан називається *критичним* і та температура, за якої він настає, - *критичною температурою* $T_{кр}$. Якщо на різних ізотермах з'єднати всі точки, при яких починається процес кипіння і конденсації, то вийде область, окреслена пунктиром. Ця пунктирна лінія розділяє PV - діаграму на три області.

Праворуч від окресленої області - газ, однофазний стан. Зліва рідина - теж однофазний стан. У середині окресленої області - *двофазна система* - рідина плюс насичена пара. Вище критичної ізотерми знову знаходиться однофазна область. Вище критичної температури $T_{кр}$ речовина може бути тільки однорідною при будь-якому стиску. Критичній температурі $T_{кр}$ відповідають певні значення критичного об'єму $V_{кр}$ і критичного тиску $p_{кр}$.

Існує ряд наближених рівнянь, що описують поведінку реальних газів. Найпростіше з них було запропоновано голландським фізиком Ван-дер-Ваальсом. Це рівняння вносить поправки в рівняння стану ідеального газу. Для одного моля реального газу воно має вигляд

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (19.1)$$

Тут a і b - експериментальні сталі Ван-дер-Ваальса, що мають для різних газів різні значення і враховують відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

Наявність у молекул власного об'єму призводить до того, що частина об'єму посудини стає недоступною для руху молекул. Цю частину об'єму характеризує поправка b . Вона враховує і відштовхування молекул на близьких відстанях.

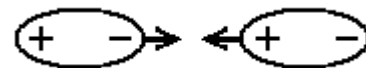


Рис. 35.

Поправка a/V^2 має розмірність тиску, вона характеризує добавку до зовнішнього тиску і враховує притягання молекул в результаті міжмолекулярної взаємодії. Через притягання молекул газ стискує сам себе.

Сили *притягання* називають *силами Ван-дер-Ваальса*, вони діють між молекулами на порівняно великих відстанях – декілька молекулярних діаметрів.

За природою ці сили є електричними і обумовлені тим, що атоми і молекули містять електричні заряджені частинки.

Слабкі сили притягання виникають через те, що хоча молекули в цілому є нейтральними, електричні заряди в них розділені і можуть зміщуватися відносно один одного (рис. 35). В електричному відношенні молекула перетворюється в диполь, тобто два різнойменних однакових за абсолютним значенням, розміщених на близькій відстані один від одного заряди. На малих відстанях (порядку розмірів самих молекул) сили притягання переходять в сили *відштовхування*.

Побудований відповідно до рівняння Ван-дер-Ваальса графік залежності тиску газу від займаного ним об'єму при постійній температурі (ізотерма Ван-дер-Ваальса) показаний на рис. 36 суцільною лінією. Одночасно пунктиром дана експериментальна ізотерма для того ж газу. З рисунку видно, що ізотерма Ван-дер-Ваальса задовільно збігається з дослідними даними, за винятком ділянки $abcd$.

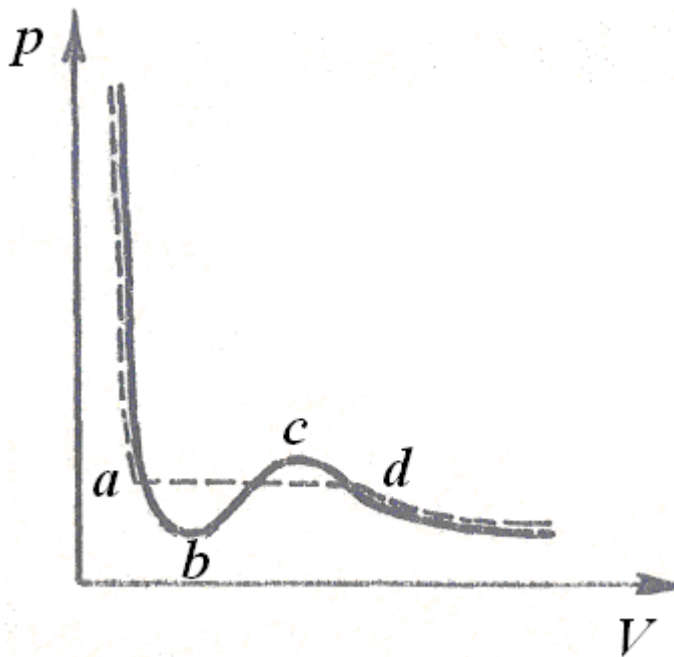


Рис. 36.

Ділянка різкого зростання кривої лівіше точки a на досліді відповідає рідині. Ділянка ad відповідає конденсації газу, тобто його переходу в рідкий стан. При цьому тиск газу над поверхнею рідини дорівнює тиску насичуючої пари і залишається постійним. Стани, відповідні ділянкам ab - перегрітої рідини і cd - пересиченої пари в принципі можуть бути реалізовані. Стани, відповідні ділянці bc , не можуть існувати, тому що в природі не існує таких речовин, які при зростанні тиску збільшували б свій об'єм.

Ділянка різкого зростання кривої лівіше точки a на досліді відповідає рідині. Ділянка ad відповідає конденсації газу, тобто його переходу в рідкий стан. При цьому тиск газу над поверхнею рідини дорівнює тиску насичуючої пари і залишається постійним. Стани, відповідні ділянкам ab - перегрітої рідини і cd - пересиченої пари в принципі можуть бути реалізовані. Стани, відповідні ділянці bc , не можуть існувати, тому що в природі не існує таких речовин, які при зростанні тиску збільшували б свій об'єм.

кких речовин, які при зростанні тиску збільшували б свій об'єм.

Контрольні питання

1. Який молекулярний механізм передачі теплоти від гарячого тіла до холодного тіла?
2. Який стан термодинамічної системи визначається як рівноважний?
3. Яке мінімальне число параметрів, що характеризують стан теплової рівноваги?
4. Чи можна говорити про кількість тепла, що міститься в тілі?
5. Як визначити роботу сил тиску на pV -діаграмі?
6. Чому робота газу залежить від виду процесу зміни об'єму?
7. Система здійснила круговий процес, в результаті якого була виконана деяка робота. Як змінилася при цьому внутрішня енергія?
8. Обігрівач нагріває повітря в кімнаті, і його температура зростає. Чи зміниться при цьому внутрішня енергія повітря в кімнаті?
9. Що означає фраза «Адіабатний процес протікає досить швидко»? Чим визначається «достатня швидкість» процесу?
10. Який з наведених процесів є оборотним: ізохорний, ізобарний, ізотермічний, адіабатний?
11. При ізотермічному розширенні ідеального газу вся теплота, отримана газом, цілком витрачається на здійснення роботи. Чи не порушується при цьому другий закон термодинаміки?
12. Якою є зміна ентропії в системі, що здійснює замкнутий процес?
13. Чим обумовлена максимальність ККД оборотної теплової машини, що працює за циклом Карно?
14. Перерахуйте основні властивості ентропії.
15. Як змінюється ентропія ізолюваної системи при збільшенні об'єму? При збільшенні температури?
16. Як змінюється ентропія двох тіл при теплообміні між ними?

17. Як змінюється ентропія ідеального газу при його ізохорному нагріванні? При ізотермічному розширенні? При адіабатному розширенні? При адіабатному розширенні газу в вакуум? Яке статистичне тлумачення можна дати цим процесам?
18. Як пов'язані термодинамічна ймовірність стану і стан рівноваги системи?
19. Виходячи з того, що зміна ентропії в циклі дорівнює нулю, довести, що ККД теплового двигуна менше одиниці.
20. Якими є сили взаємодії між молекулами - гравітаційними або електричними? Чи є ці сили силами притягання або відштовхування?

Розділ 3. ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ В ГАЗАХ

Якщо спочатку газ не знаходився в стані рівноваги (наприклад, різні частини газу мали різні температури або концентрації молекул) і був наданий самому собі, то як показує дослід, сам по собі відбувається перехід газу в рівноважний стан.

Безладний тепловий рух молекул, безперервні зіткнення між ними призводять до того, що температури або концентрації прагнуть вирівнятися.

Це супроводжується передачею (переносом) від однієї частини газу до іншої маси (*дифузія*), імпульсу (*в'язкість* або внутрішнє тертя) і внутрішньої енергії (*теплопровідність*).

Такі процеси називаються *явищами переносу*.

§ 20. Дифузія

Дифузією називають вирівнювання концентрацій одного з компонентів суміші речовин, яке обумовлене тепловим рухом молекул.

Дифузія спостерігається в газах, рідких і твердих тілах.

Прикладом дифузії можуть служити поширення запахів у повітрі, перемішування рідин (якщо у воду капнути чорнила, то рідина через деякий час стане рівномірно пофарбованою), проникнення атомів одного металу в інший при їх щільному контакті.

Ми обмежимося газовою сумішшю.

Нехай до газу, що займає певний об'єм, добавлена домішка іншого газу. При однакових в усьому об'ємі тиску і температурі концентрація n_1 домішки в одній частині об'єму буде більше, ніж в інших частинах (рис. 37). Для простоти припустимо, що концентрація n_1 змінюється тільки в одному напрямі, наприклад, уздовж осі x . Швидкість цієї зміни характеризується похідною $\frac{dn}{dx}$.

Як показує дослід, через деякий час домішка пошириться по всьому об'єму і суміш газів стане однорідною.

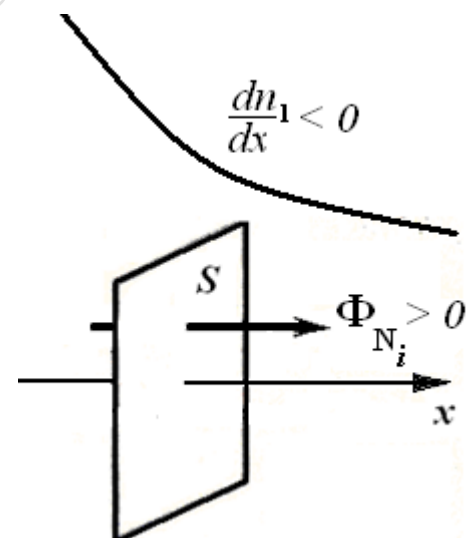


Рис. 37.

Таке вирівнювання концентрацій відбувається завдяки тепловому руху молекул.

Розмістимо перпендикулярно до осі x уявну площинку S . За рахунок теплового руху через площинку S проходять молекули як зліва направо, так і справа наліво.

Однак число молекул домішки, що проходять через площинку S зліва направо, перевищує число цих молекул, що проходять справа наліво. При цьому така ж кількість молекул основного газу переходить через площинку S в зворотному напрямку, тобто сумарне число молекул обох компонент в одиниці об'єму залишається однаковим. В результаті тепловий рух приводить до спрямованого переносу молекул домішки. Таким чином, відбувається процес вирівнювання концентрації газових молекул - дифузія.

Інтенсивність процесу дифузії характеризується потоком молекул домішки.

Потоком будь-якої величини (частинок, маси, енергії і т.п.) називається кількість цієї величини, що проходить в одиницю часу через деяку уявну поверхню.

Дослідним шляхом встановлено, що дифузійний потік молекул пропорціональний градієнту концентрації, взятому з протилежним знаком (закон Фіка).

Градієнтом якої-небудь скалярної величини, яка залежить від координат, називається **вектор**, що характеризує швидкість зміни цієї величини в просторі. Цей вектор направлений в сторону найбільш швидкого зростання величини. Якщо скалярна величина змінюється тільки уздовж якого-небудь одного напрямку, наприклад осі x , то чисельне значення градієнта дорівнює просто похідній

$$(\text{grad} \cdot n_1)_x = \frac{dn_1}{dx}. \quad (20.1)$$

Відповідно до закону А.Фіка потік молекул

$$\Phi_{N_1} = -D \frac{dn_1}{dx} S. \quad (20.2)$$

Знак мінус у формулі (20.2) вказує, що перенос молекул домішки відбувається проти напрямку градієнта концентрації в напрямку зменшення концентрації.

Коефіцієнт D називається **коефіцієнтом дифузії**. Коефіцієнт дифузії вимірюється в $\text{м}^2/\text{с}$. Типове значення коефіцієнта дифузії газів за нормальних умов $D \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ (повільніше відбувається дифузія в рідинах, наприклад, для кухонної солі у воді $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, ще повільніше - в твердих тілах, наприклад, для золота в свинці $D \sim 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

Молекулярно-кінетична теорія дає для коефіцієнта дифузії значення

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle. \quad (20.3)$$

Таким чином, коефіцієнт дифузії визначається середньою довжиною вільного пробігу λ і середньою арифметичною швидкістю $\langle v \rangle$ теплового руху молекул.

Коефіцієнт D залежить від природи середовища і температури.

Якщо параметри системи в деякому процесі з плином часу змінюються, процес називається **нестационарним**. У стаціонарному процесі величини, що характеризують систему, не змінюються з часом.

Дифузія - процес незворотний і, як правило, нестационарний, оскільки з часом відбувається вирівнювання різниць концентрацій. Якщо штучно підтримувати різниці концентрацій, то можна створити стаціонарну дифузію.

Незважаючи на те, що дифузія відбувається завдяки тепловому руху молекул з досить великими швидкостями (для молекул повітря при кімнатній температурі середня швидкість молекул приблизно 500 м/с, а для молекул водню 1800 м/с), дифузійне переміщення в газах є повільним процесом. Причина невідповідності полягає в тому, що в процесах встановлення рівноваги (релаксації) важливу роль відіграють не тільки швидкості руху молекул, а й зіткнення між ними і обумовлена зіткненнями довжина пробігу. Так дифузійний час релаксації τ (час, за який вирівнюється концентрація речовини, яка дифундує) має порядок величини

$$\tau \approx \frac{L^2}{D}, \quad (20.4)$$

де L - лінійний розмір області, в якій в початковий момент часу концентрація речовини розподілена нерівномірно, D - коефіцієнт дифузії. Внаслідок малості коефіцієнта дифузії цей час є значним.

Приклад 20.1. Оцінімо час, за який завдяки дифузії запах парфумів пошириться в повітрі на відстань 1 м. Вважаючи коефіцієнт дифузії духів в повітрі $D \approx 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, згідно (20.4) матимемо

$$\tau \approx \frac{1 \text{ м}^2}{10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}} = 10^5 \text{ с} \approx 27,8 \cdot \text{годин}.$$

Отримана відповідь не відповідає повсякденному досвіду. Висновок - визначальним процесом в поширенні запахів є не дифузія, а конвекція, тобто перенесення молекул духів потоками повітря.

Приклад 20.2. Визначити залежність коефіцієнта дифузії D від температури T при наступних процесах: 1) ізобарному; 2) ізохорному.

За формулою (20.3) коефіцієнт дифузії $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$. Розкриємо значення середньої довжини

вільного пробігу $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$ і середньої арифметичної швидкості молекул

$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$. Тоді отримаємо: 1) при ізобарному процесі ($p = \text{const}$) $D \sim T \sqrt{T}$,

2) при ізохорному процесі, для якого $p \sim T$, $D \sim \sqrt{T}$.

§ 21. Теплопровідність

Припустимо, що є два джерела тепла у вигляді широких пластин різної температури T_1 і T_2 , розміщених перпендикулярно до осі x . Між пластинами міститься газ, в початковий момент часу однаково розігрітий по всьому об'єму (рис. 38).

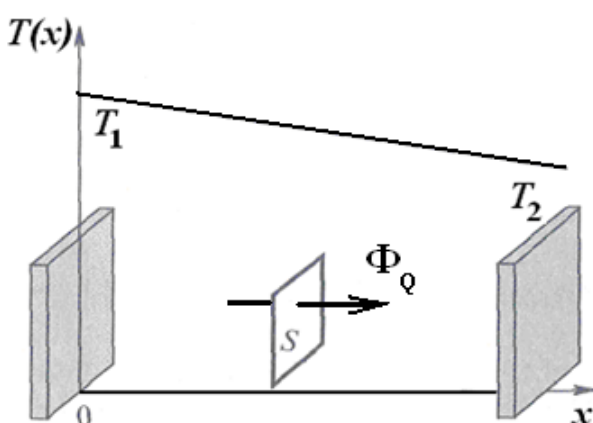


Рис. 38.

За рахунок теплового руху через площадку S проходять молекули як зліва направо, так і справа наліво, і якщо тиск газу у всіх точках один і той же, то числа цих молекул однакові.

Але молекули, що рухаються зліва, несуть з собою більшу енергію, ніж молекули, що приходять до площадки з правого боку, тому що вони приходять з області високої температури. В результаті безпосередньої передачі енергії від молекул, що мають більшу енергією, до молекул з меншою енергією виникає потік тепла зліва направо. Він дорівнює різниці енергій, які переносяться молекулами зліва і справа.

Газ, що заповнює зазор між пластинами, *передає внутрішню енергію* від гарячого тіла до більш холодного, внаслідок чого відбувається *вирівнювання температури*. Цей процес називається *теплопровідністю*.

При цьому в газі встановлюється деякий розподіл температур $T(x)$ і температурний градієнт dT/dx (оскільки градієнт - вектор, тут мається на увазі проекція градієнта на вісь x).

Тепловий потік Φ_Q (кількість теплоти, яка протікає через поверхню S , перпендикулярну до напрямку потоку, в одиницю часу) визначається *законом Ж.Фур'є*

$$\Phi_Q = -\kappa \frac{dT}{dx} S. \quad (21.1)$$

Стала κ називається *теплопровідністю* і має розмірність $[\kappa] = \text{Дж}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$. Знак мінус показує, що потік теплоти направлений в сторону зниження температури, тобто проти градієнта температури dT/dx .

Для ідеального газу згідно кінетичної теорії газів

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \lambda c_v \langle v \rangle, \quad (21.2)$$

де ρ - густина газу, c_v - питома теплоємність при постійному обсязі.

Приклад 21.1. Сучасні вікна, наприклад, однокамерні склопакети, складаються з двох стекол товщиною 4 мм і повітряного прошарку товщиною $d = 14$ мм.

Теплопровідність скла $\kappa_{\text{ск}} \approx 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, теплопровідність повітря в 50 разів менше, $\kappa = 0,026 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, Тому головну роль в збереженні тепла в кімнаті грає повітряний прошарок між стеклами.

Якщо в кімнаті підтримується постійна температура t_1 , а на вулиці t_2 , то має місце стаціонарна теплопровідність, і в повітряному проміжку встановлюється лінійний розподіл температури. Тому градієнт температури дорівнює

$$\frac{T_1 - T_2}{d}, \quad (\text{П.21.1})$$

а потік теплової енергії

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa S \frac{T_1 - T_2}{d}. \quad (\text{П. 21.2})$$

Нехай площа вікна становить 2 м^2 , а температура в кімнаті 20°C , на вулиці $t_2 = -10^\circ\text{C}$. Оцінімо потік теплової енергії через таке вікно:

$$\frac{dQ}{dt} = 0,026 \cdot 2 \cdot \frac{30}{0,014} = 111,4 \text{ Вт}$$

Втрати теплової енергії через вікно за місяць:

$$Q = 111,4 \cdot 24 \cdot 30 = 80,2 \text{ кВт-год.}$$

§ 22. В'язкість

В'язкість або внутрішнє тертя – це властивість рідин і газів спричиняти опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої, тобто протидіяти текучості.

Розглянемо течію рідини в круглій трубі (рис.22.1). Швидкості частинок рідини змінюються від нуля (шар, який безпосередньо прилягає до стінок труби є нерухомим) до максимальної швидкості, яка спостерігається в середній частині труби.

Рідина при цьому наче розділена на тонкі циліндричні шари, які рухаються вздовж труби і ковзають один по одному (рис. 22.1).

Між шарами рідини, що переміщуються паралельно один одному з різними за величиною швидкостями, *виникають сили тертя*. Ці сили спрямовані по дотичній до поверхні шарів, які стикаються.

З боку шару, який рухається швидше, на шар, який рухається повільніше, діє прискорювальна сила, спрямована за течією. Навпаки, шар, що рухається повільніше, гальмує шар рідини, який рухається швидше.

Таким чином, цей процес сприяє вирівнюванню швидкостей руху різних шарів рідини.

Розглянемо механізм виникнення в'язкості. В результаті теплового руху молекули перелітають з одного шару рідини в інший, переносячи при цьому свій імпульс *ти* упорядкованого руху з одного шару в інший.

В результаті обміну молекулами між шарами, що рухаються з різними швидкостями, імпульс упорядкованого руху швидкого шару зменшується, а повільного шару - збільшується. Іншими словами, швидкий шар гальмується, а повільний - прискорюється.

Згідно з другим законом Ньютона сила дорівнює швидкості зміни імпульсу, тобто похідній від імпульсу за часом.

Це означає, що на кожен з шарів, що рухається відносно сусіднього, діє сила, яка дорівнює зміні імпульсу в одиницю часу.

Сила ця - сила тертя між шарами газу, що рухаються з різними швидкостями. Звідси і назва - *внутрішнє тертя*.

Рівняння для сили внутрішнього тертя між сусідніми шарами встановлено на досліді І. Ньютоном і називається *законом Ньютона*:

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S. \quad (22.1)$$

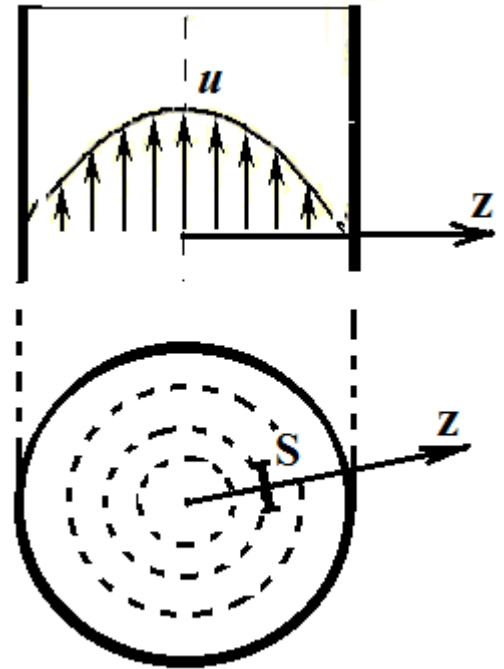


Рис. 22.1.

Тут η - динамічна в'язкість, S - площа площадки, що лежить на межі між шарами (див. рис. 22.1), du/dz - швидкість зміни швидкості течії рідини або газу в напрямку z , перпендикулярному до напрямку руху шарів (градієнт u).

Згідно з кінетичною теорією газів

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda. \quad (22.2)$$

В'язкість вимірюється в паскаль-секундах (Па·с). Вживається також одиниця вимірювання г/с·см, так званий *пуаз*.

Як приклад наведемо значення динамічної в'язкості деяких газів і рідин при температурі 20° С.

Таблиця 22.1

Речовина	η , Па·с	Речовина	η , Па·с
Водень	$0,88 \cdot 10^{-5}$	Вода	$1 \cdot 10^{-3}$
Повітря	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Ртуть	$1,55 \cdot 10^{-3}$
Бензол	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Глицерин	1,5

Приклад 22.1. Використовуючи дані для водяної пари за нормальних умов: густина $\rho = 0,7 \text{ кг/м}^3$, середня арифметична швидкість молекул $\langle v \rangle = 566 \text{ м/с}$, середня довжина вільного пробігу $\lambda = 1,24 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, концентрація молекул $n = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, зробимо чисельні оцінки коефіцієнтів переносу.

Коефіцієнт дифузії $D = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$;

теплопровідність (для $i = 6$) $\kappa = 0,02 \text{ Дж/(м}\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$;

динамічна в'язкість $\eta = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Ці дані характерні за нормальних умов для більшості газів.

§ 23 Будова рідин. Поверхневий натяг

За своєю структурою рідини займають проміжне положення між газами і твердими тілами.

Взаємодія між молекулами рідини здійснюється силами Ван-дер-Ваальса (за ім'ям голландського фізика) та так званими силами водневого зв'язку. Як перші, так і другі мають електричну природу. На далеких відстанях між молекулами порядку декількох молекулярних діаметрів Ван-дер-Ваальсові сили проявляються як сили притягання, на близьких – як сили відштовхування.

У газах відстань між молекулами в середньому велика, тому вони швидко змінюють взаємне положення. Молекули газів рухаються абсолютно хаотично, в їх розташуванні відсутній який би то не було порядок.

У рідинах відстань між молекулами набагато менше, ніж в газах. Тому молекули порівняно повільно змінюють своє взаємне положення. Групи молекул **можуть** утворювати тимчасові агрегати молекул, що нагадують по своїм властивостям тверде тіло. Кажуть, що в рідинах спостерігається ближній порядок - упорядковане розміщення тільки сусідніх молекул. На великих відстанях порядок «розмивається» і переходить в «безлад».

Молекули рідини виконують теплові коливання навколо тимчасових положень рівноваги. Час від часу молекула після таких коливань перестрибує в нове

тимчасове положення рівноваги, віддалене на відстань порядку розмірів самих молекул.

Як і гази, рідини не зберігають форму, але якщо гази завжди займають об'єм посудини, в якій вони знаходяться, то рідини мають власний об'єм і поверхню, яка обмежує його.

Молекули рідини розміщуються так близько одна до одної, що сили притягання між ними (сили Ван-дер-Ваальса) мають значну величину. Однак ці сили зі збільшенням відстані між молекулами швидко зменшуються. Тому помітний вплив молекул одна на одну здійснюється в

межах невеликої відстані $r_{\text{мд}}$, названої **радіусом молекулярної дії**. Радіус молекулярної дії дорівнює кільком ефективним діаметрам молекули.

Сфера радіуса $r_{\text{мд}}$ називається *сферою молекулярної дії*.

Таким чином, кожна молекула відчуває притягання з боку всіх молекул, що знаходяться всередині сфери молекулярного дії, центр якої збігається з центром даної молекули.

Коли молекула знаходиться всередині рідини, то її з усіх боків симетрично оточують інші молекули. Результуюча сила притягання до сусідніх молекул в середньому дорівнює нулю (рис. 40).

У молекули, яка розміщена в поверхневому шарі рідини, оточення не є симетричним (рис. 40). Взаємодія молекул рідини з молекулами пари і повітря над рідиною настільки незначна, що нею можна нехтувати. Тоді всі молекули, які розташовані в поверхневому шарі рідини, товщина якого дорівнює радіусу сфери молекулярного дії, перебувають під дією результуючих сил молекулярних взаємодій, спрямованих всередину рідини. Ці сили створюють *поверхневий молекулярний тиск* на рідину.

Молекулярний тиск поверхневого шару в рідинах досить сильний, наприклад, для води він дорівнює 10^9 Па. Наявність такого великого молекулярного тиску можна пояснити малу стисливість рідин – рідина вже сильно стиснута.

Переходячи з глибини рідини в поверхневий шар, молекули виконують роботу проти сил поверхневого шару. За рахунок цього потенціальна енергія молекули збільшується. Тому молекули поверхневого шару мають додаткову потенціальну енергію.

Положення рівноваги відповідає мінімуму потенціальної енергії. Тому рідина набуває форми з мінімальною поверхнею, тобто форму кулі. В умовах невагомості рідина приймає форму кулі, а в умовах земного тяжіння таку форму приймають тільки невеликі краплі.

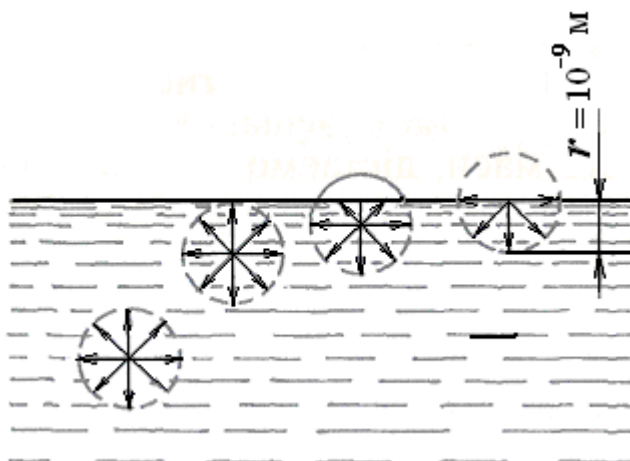


Рис. 40.

Наявність поверхневої енергії обумовлює прагнення рідини до скорочення своєї поверхні. Рідина поводить себе так, нібито вона була вміщена в пружну розтягнуту плівку, яка прагне стиснутися. Природно, що ніякої плівки, яка обмежує рідину зовні, не існує. Поверхневий шар складається з тих же молекул, що і вся рідина.

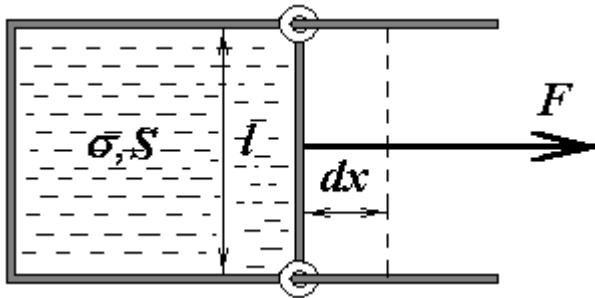


Рис. 41.

Сила, яка прикладена до одиниці довжини контура вільної поверхні рідини, називається **поверхневим натягом** і позначається буквою σ . Вимірюють її в ньютонках на метр (Н / м).

Дією сил поверхневого натягу пояснюється скорочення мильної плівки, яка зтягує дротяний каркас з рухомою стороною (рис. 41). Щоб утримати перемичку каркаса від переміщення в бік скорочення площі плівки, до неї потрібно прикласти зовнішню силу F , яка зрівноважує силу поверхневого натягу.

У плівки дві поверхні, тому шар рідини межує з перемичкою по контуру довжиною $2l$ і, отже, діє на перемичку з силою, рівною

$$F = 2\sigma l. \quad (23.1)$$

Збільшивши зовнішню силу F на дуже малу величину, змістимо перемичку вправо на відстань dx . При цьому перемичка здійснить над рідкою плівкою роботу

$$dA = F dx = 2\sigma l dx = \sigma dS, \quad (23.2)$$

де dS - приріст площі поверхневого шару плівки.

Результатом здійснення роботи (23.2) є збільшення площі поверхневого шару на dS і, отже, зростання поверхневої енергії на $dE_{\text{пов}}$

$$dA = dE_{\text{пов}}. \quad (23.3)$$

З порівняння виразів (23.2) і (23.3) випливає, що поверхневий натяг σ являє собою додаткову енергію, яку має одиниця площі поверхневого шару. Відповідно до цього σ можна вимірювати не тільки в ньютонках на метр, але також і в джоулях на квадратний метр (Дж/м²).

У більшості рідин поверхневий натяг має при 20° С порядок від 10⁻² до 10⁻¹ Н/м. Наприклад, у ефіру 1,71 · 10⁻², ацетону 2,33 · 10⁻², бензолу 2,89 · 10⁻², глицерину 6,57 · 10⁻², води 7,27 · 10⁻² Н/м. Однак у ртуті 0,465 Н / м

Приклад 23.1. Один з методів експериментального визначення поверхневого натягу пов'язаний зі спостереженнями над відривом крапель рідини, що витікають з вузької трубки. При виході з трубки розмір краплі поступово зростає і відривається вона тоді, коли досягає цілком певної величини.

Перед відривом краплі утворюється шийка, радіус якої $r_{\text{ш}}$ дещо менше радіуса трубки. Уздовж кола цієї шийки діє сила поверхневого натягу, яка утримує її. Відрив стається тоді, коли вага краплі P стане дорівнювати силі поверхневого натягу.



Рис.42.

Якщо радіус шийки приблизно дорівнює радіусу трубки r , а поверхневий натяг рідини σ , то сила поверхневого натягу дорівнює $2\pi r \cdot \sigma$.

Отже, умова відриву краплі

$$2\pi r \cdot \sigma = P \quad (\text{П. 23.1})$$

Зазвичай з метою підвищення точності вимірювання відраховують певну кількість крапель, вимірюють їх загальну вагу i , вважаючи, що краплі мають сферичну форму, визначають їх радіус. Вага сферичної краплі радіусу R дорівнює $(4/3)\pi R^3 \cdot \rho \cdot g$, где ρ – густина рідини. Умова відриву краплі

$$(4/3)\pi R^3 \cdot \rho \cdot g = 2\pi r \cdot \sigma. \quad (\text{П. 23.2})$$

Нехай на досліді встановлено, що радіус краплі води $R = 2,26 \cdot 10^{-3}$ м, радіус трубки $r = 10^{-3}$ м. Визначимо за цими даними поверхневий натяг води. З формули (П. 23.2) знаходимо

$$\sigma = \frac{2R^3 \rho g}{3r} = \frac{2 \cdot (2,26 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10^3 \cdot 9,81}{3 \cdot 10^{-3}} = 7,55 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м} \quad (\text{П. 23.3})$$

§ 24. Умови рівноваги на межі рідина - тверде тіло.

Змочування

Якщо на поверхню твердого тіла помістити краплю рідини, то в залежності від співвідношення поверхневих натягів можливі два варіанти (мал. 43). Крапля води розтікається на склі, в той же час як ртуть на тій же поверхні перетворюється на сплюснуту краплю.

Позначимо через dl елемент довжини, спрямований уздовж лінії дотику трьох середовищ, - твердого, рідкого і газоподібного. Відмітимо, що елемент довжини dl спрямований перпендикулярно до площини креслення.

Позначимо далі поверхневий натяг на межі твердого тіла і рідини через $\sigma_{т,р}$, на межі твердого тіла і газу - через $\sigma_{т,г}$, на межі рідини і газу - через $\sigma_{р,г}$. Сили поверхневого натя-

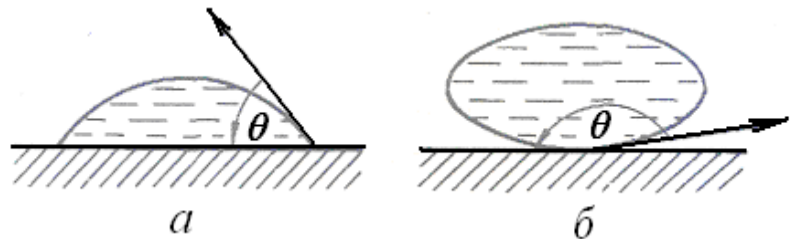


Рис. 43.

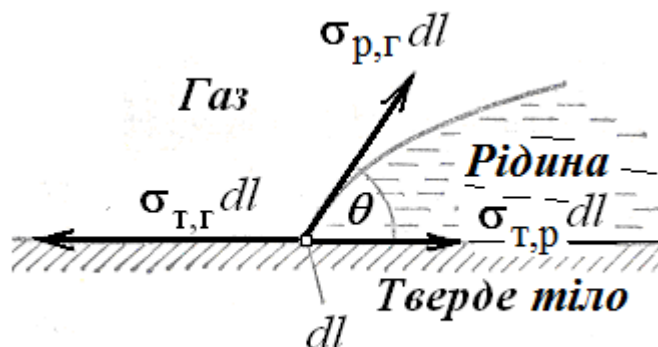


Рис. 44.

гу, що діють на елемент довжини, дорівнюють відповідно

$$\sigma_{т,р} dl, \sigma_{т,г} dl, \sigma_{р,г} dl \quad (\text{рис. 44}).$$

Умовою рівноваги елемента довжини dl є перетворення на нуль дотичної до поверхні складової усіх сил, що діють на елемент:

$$\sigma_{т,г} dl = \sigma_{т,р} dl + \sigma_{р,г} dl \cos \theta. \quad (24.1)$$

Кут θ між дотичними до поверхні твердого тіла і рідини відраховується всередині рідини і називається *крайовим кутом*. З рівняння (24.1) випливає, що

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т,г} - \sigma_{т,р}}{\sigma_{р,г}} \quad (24.2)$$

Залежно від співвідношення між поверхневими натягами крайовий кут може приймати значення від 0 до 180°.

Якщо $\sigma_{т,г} > \sigma_{т,р}$, кут θ виявляється гострим, якщо $\sigma_{т,г} < \sigma_{т,р}$, кут θ - тупий. Перший випадок називається частковим змочуванням (рис. 43, а), другий випадок - частковим незмочуванням (рис. 43, б).

Якщо $\sigma_{т,г} - \sigma_{т,р} = \sigma_{р,г}$, крайовий кут дорівнює нулю і рідина розтікається по поверхні твердого тіла тонким шаром. Має місце повне змочування. Це ж буде спостерігатися і при $\sigma_{т,г} - \sigma_{т,р} > \sigma_{р,г}$.

Відповідно, при

$$\sigma_{т,р} = (\sigma_{т,г} + \sigma_{р,г})$$

крайовий кут дорівнює 180° і рідина повністю відділяється від поверхні твердого тіла, торкаючись її в одній точці - має місце повне незмочування. Воно спостерігається, наприклад, для води на парафіні.

Взаємодія частинок рідини з частинками твердого тіла впливає і на форму поверхні, налітої в посудину. Плоска і горизонтальна поверхня в найширшій частині судини викривляється у самих стін, утворюючи увігнутий меніск у змочувальних рідинах і опуклий - у незмочувальних (рис. 45).

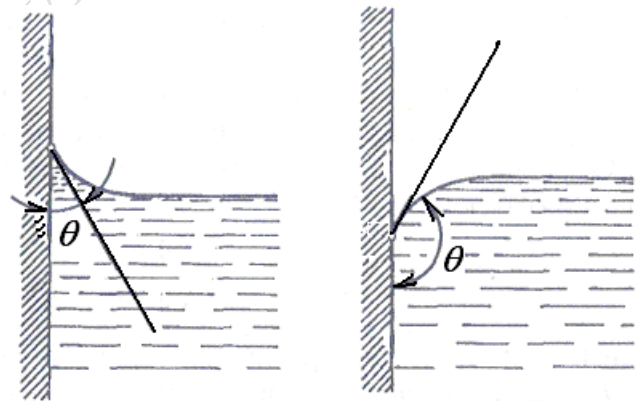


Рис. 45.

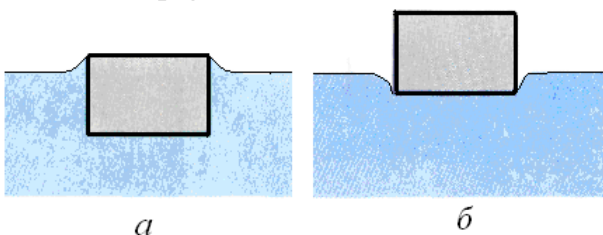


Рис. 46.

не занурити брусок в рідину (рис.46, а). Коли рідина не змочує тверде тіло, поверхневий натяг направлений вгору і прагне виштовхнути брусок з рідини (рис. 46. б).

На різному змочуванні речовин засноване явище флотації. Флотація полягає в поділі суміші порошків на основі їх виборчого змочування різними рідинами. При флотації попередньо роздроблену породу (0,1 - 0,01 мм) перемішують в воді, яка містить незначні концентрації поверхнево-активних речовин (наприклад, дешевих масел), і створюють піну. Порожня порода (кварц, силікати, вапняки і т.д.) осідає на дно, оскільки вона змочується. Частинки цінних матеріалів втягуються в масло, притягуються до бульбашок повітря і виносяться з піною у відстійники.

Флотація - один з основних методів збагачення руд, вугілля та інших корисних копалин.

§ 25. Тиск під викривленою поверхнею. Формула Лапласа

Всяка поверхнева плівка рідини під дією сил поверхневого натягу скорочується до мінімальної площі, тобто прагне стати плоскою. Поверхневий шар рідини можна порівняти з тонкою гумовою плівкою.

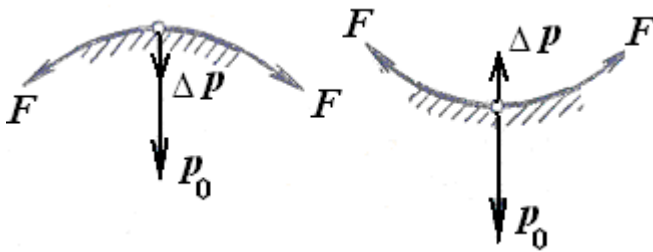


Рис. 47.

Прагнучи стати плоскою, опукла плівка збільшує тиск на рідину, а увігнута зменшує його (рис. 47). Тут p_0 - атмосферний тиск, Δp - додатковий тиск.

Визначимо величину додаткового

тиску Δp під викривленою поверхнею.

Нехай рідина обмежена сферичною поверхнею радіуса R . Виділимо на цій поверхні площинку S , що спирається на круглу основу S_0 радіуса $r = R \cos \theta$.

До будь-якого елемента довжини кола прикладені сили поверхневого натягу F , спрямовані по дотичній до поверхні сфери. Кожну з цих сил можна розкласти на складові, як показано на рис. 48.

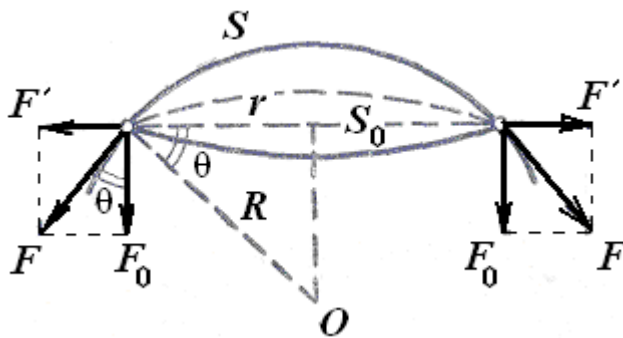


Рис. 48.

Складові F' взаємно компенсуються. Тоді сума усіх сил поверхневого натягу, що діють по периметру основи S_0 , дає рівнодіючу, перпендикулярну до S_0 , яка дорівнює

$$F_0 = \sigma \cdot 2\pi r \cdot \cos \theta. \quad (25.1)$$

Розділивши цю силу на площу основи $S_0 = \pi r^2$, отримаємо додатковий тиск на рідину від сил поверхневого натягу, обумовлений кривизною поверхні

$$\Delta p = \frac{F_0}{S_0} = \frac{\sigma \cdot 2\pi r \cdot \cos \theta}{\pi r^2} = 2\sigma \frac{\cos \theta}{r} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (25.2)$$

У загальному випадку поверхні будь-якої форми додатковий тиск, обумовлений кривизною поверхні, виражається рівнянням

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (\text{Формула Лапласа}). \quad (25.3)$$

Тут R_1 і R_2 – так звані головні радіуси кривизни поверхні в даній точці. Якщо через нормаль до поверхні провести площини, що розсікають поверхню, то лінії перетину цих площин з поверхнею матимуть якісь радіуси кривизни. Головні радіуси кривизни поверхні в даній точці - це R_1 - мінімальний і R_2 - максимальний, які лежать у взаємно перпендикулярних площинах.

Для сфери обидва головних радіуса кривизни збігаються і дорівнюють радіусу сфери і формула (25.3) переходить в (25.2). У циліндра один з головних радіусів кривизни дорівнює нескінченності, а інший збігається з радіусом циліндра.

Приклад 25.1. Який додатковий тиск всередині мильної бульбашки діаметром $d = 10$ см? Яку роботу необхідно виконати, щоб видути цю бульбашку?

Плівка мильної бульбашки має дві сферичних поверхні: внутрішню і зовнішню. Обидві поверхні тиснуть на повітря, яке знаходиться всередині. Товщина плівки дуже мала, тому діаметри обох поверхонь практично однакові. Додатковий до атмосферного тиск, обумовлений кривизною поверхні

$$\Delta p = 2 \frac{2\sigma}{r},$$

де r - радіус пузиря. Оскільки, $r = \frac{d}{2}$, то $\Delta p = \frac{8\sigma}{d}$.

Робота, яку необхідно виконати, щоб, розтягуючи плівку, збільшити її поверхню на ΔS , виражається формулою

$$A = \sigma \Delta S = \sigma(S - S_0).$$

В даному випадку S - загальна площа двох сферичних поверхонь плівки мильної бульбашки, S_0 - загальна площа двох поверхонь плоскої плівки, яка затягувала отвір трубки до видування мішура.

Нехтуючи S_0 , отримаємо

$$A = \sigma S = 2\pi d^2 \sigma.$$

Підставивши числові значення, знайдемо

$$\Delta p = 3,2 \text{ Па.}$$

$$A = 2 \cdot 3,14 \cdot (0,1)^2 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж)} = 2,5 \text{ мДж.}$$

§ 26. Капілярні явища

Якщо відстань між поверхнями, що обмежують рідину, можна порівняти з радіусом кривизни поверхні рідини, то такі посудини називаються *капілярними*. Наслідком додаткового тиску, викликаного кривизною поверхонь, є так званий *капілярний підйом*.

Підняття (при змочуванні) або опускання (при незмочуванні) рідини пояснюється тим, що тиск під угнутою поверхнею менше, ніж тиск під плоскою поверхнею, а під випуклою - більше (рис. 49, а).

На рис. 49, б зображена вузька трубка, опущена в широку посудину з рідиною. Нехай стінки судини змочуються рідиною. Тоді рідина в трубці утворює угнутий меніск, і тиск на рідину стає менше, ніж в широкій посудині. Тому рідина переходить в капіляр і піднімається в ньому до тих пір, поки гідростатичний тиск стовпа рідини висотою h , що дорівнює ρgh (ρ - густина рідини, g - прискорення вільного падіння) не стане рівним лапласівському тиску Δp :

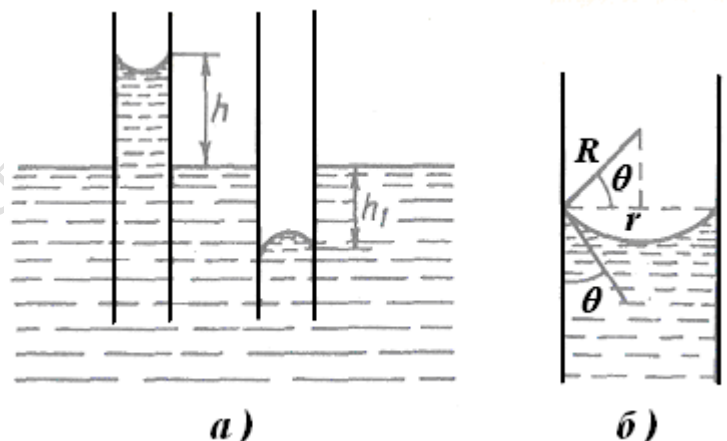


Рис. 49.

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R}. \quad (26.1)$$

Ця рівність визначає висоту підйому рідини в капілярі. Радіус кривизни меніска R , очевидно, не збігається з радіусом капілярної трубки r . Як видно з рис. 49, б

$$R = \frac{r}{\cos\theta}. \quad (26.2)$$

Тоді

$$h = \frac{2\sigma}{\rho gr} \cos\theta. \quad (26.3)$$

Капілярним підйомом пояснюється ряд широко відомих явищ, наприклад, підйом ґрунтових вод в ґрунті, підйом води з ґрунту по стовбурах дерев та ін. Так само точно піднімається волога по кам'янистому фундаменту до стін будівлі, якщо не передбачити гідроізоляцію.

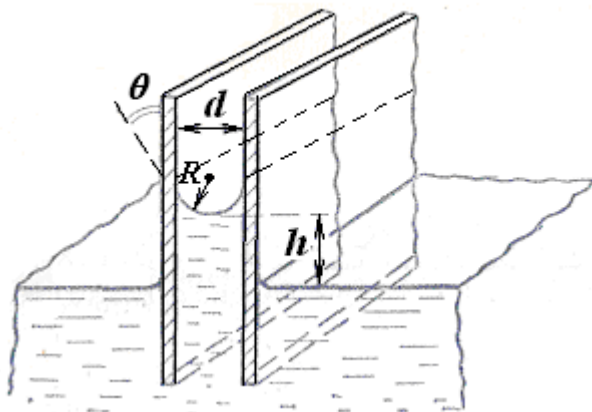


Рис. П. 26.1.

Приклад 26.1. На яку висоту піднімається вода між двома паралельними скляними пластинами, якщо відстань між ними дорівнює $d = 0,3$ мм?

Вода змочує скло, утворюючи увігнутий меніск, і піднімається за рахунок капілярності. Тиск стоїпа рідини, піднятої на висоту h , компенсується тиском, який створює поверхневий натяг викривленої поверхні і спрямованим вгору. З урахуванням формули Лапласа маємо

$$\rho gh = \frac{\sigma}{R}. \quad (\text{П. 26.1})$$

Тут враховано, що один з головних радіусів кривизни дорівнює нескінченності, а інший збігається з радіусом меніска. Аналогічно до формули (26.2) встановимо зв'язок між радіусом меніска R і відстанню між пластинами d :

$$R = \frac{d}{2\cos\theta}. \quad (\text{П. 26.2})$$

Тоді для висоти капілярного підйому отримаємо

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho gd}. \quad (\text{П.26.3})$$

Вважаючи, що має місце повне змочування визначимо висоту підйому:

$$h = \frac{2 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3}} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 5 \text{ см}.$$

§ 27. Випаровування і кипіння рідин

Процесами, що відбуваються на границі між рідиною і газом або паром, являються *випаровування, кипіння і конденсація*.

Випаровуванням називається процес пароутворення, який відбувається тільки на вільній поверхні рідини. Внаслідок теплового руху молекул випаровування відбувається при будь-якій температурі, але його інтенсивність зростає зі збільшенням температури. Швидкість випаровування пропорційна вільній поверхні рідини і її температурі. Випаровування пояснюється вильотом з поверхневого шару рідини молекул, що мають найбільшу швидкість (кінетичну енергію), так що в результаті випаровування внутрішня енергія рідини зменшується, і вона охолоджується.

Якщо число молекул, що залишають рідину за деякий час, дорівнює числу молекул, що повертаються в рідину за той же час, настає стан динамічної рівноваги. Пара в стані динамічної рівноваги з рідиною називається *насиченою*.

Очевидно, що з підвищенням температури густина, а отже, і тиск насиченої пари збільшуються.

Кипінням називається процес інтенсивного випаровування рідини не тільки з її вільної поверхні, але і по всьому об'єму рідини всередину бульбашок насиченої пари, які утворюються при кипінні. Бульбашки утворюються як в об'ємі самої рідини, так і на стінках посудини. У міру випаровування рідини всередину цих бульбашок тиск пари в них підвищується, бульбашки швидко збільшуються в розмірах і, спливаючи на поверхню, прориваються назовні. Внаслідок цього виникає характерне бурління киплячої рідини. Насичена пара, що міститься в бульбашках переходить в парову фазу над рідиною.

Тиск p всередині газової бульбашки являє собою суму зовнішнього (атмосферного) тиску p_0 , гідростатичного тиску рідини p_p і додаткового тиску Δp , зумовленого кривизною поверхні бульбашки:

$$p = p_0 + p_p + \Delta p, \quad (27.1)$$

причому

$$p_p = \rho gh, \quad \Delta p = \frac{2\sigma}{r},$$

де r - радіус бульбашки пари, h - відстань від її центра до поверхні рідини, ρ і σ - густина і поверхневий натяг рідини.

Зростання бульбашок пари, тобто кипіння рідини, можливе тільки в тому випадку, коли температура рідини така, що тиск p_n насиченої пари усередині бульбашки дещо перевищує тиск p , обчислений за формулою (27.1):

$$p_n \geq p_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}. \quad (27.2)$$

Якщо умова (27.2) не виконується, відбувається зляскування бульбашки і конденсація пари, яка міститься в ній.

Кипіння виникає при більш низькій температурі, якщо в рідині наявні пилки, бульбашки розчинених газів, горбки шорсткості на стінках посудини і інші *центри пароутворення*.

Якщо рідину внаслідок тривалого кипіння позбавити зародків кипіння у вигляді газових бульбашок, вона не закипає, хоча температура вища за температуру кипіння при даному тиску. Це перегріта рідина.

Якщо тепер внести в рідину неоднорідності, які можуть послужити зародками, то перегріта рідина бурхливо закипає з вибухом, що становить небезпеку.

Якщо кипіння рідини відбувається при постійному тиску p_0 , то її температура - *температура кипіння* - також залишається незмінною.

Для підтримки кипіння до рідини необхідно підводити теплоту. Теплота, що підводиться до рідини, яка кипить, витрачається на відрив молекул від рідини і переведення їх в парову фазу, а також на роботу пари проти зовнішнього тиску при збільшенні об'єму парової фази.

Теплота r_k , необхідна для випаровування одиниці маси рідини при температурі кипіння, називається *питомою теплотою пароутворення*. Для перетворення кілограма води в пару при $100\text{ }^\circ\text{C}$ необхідно затратити енергію $2,26 \cdot 10^6$ Дж.

Кипіння рідини і конденсація пари є прикладами *фазових переходів першого роду*. Найбільш типовим прикладом є агрегатні перетворення. Фазовим переходом першого роду називається процес, при якому стрибком змінюється густина, внутрішня енергія і ентропія системи. В цих процесах одночасно *залишаються постійними тиск і температура*, але зате змінюється співвідношення між масами двох фаз.

Другою особливістю цих процесів є те, що для їх здійснення необхідно підводити до системи або відводити від неї деяку кількість теплоти, названою *теплотою фазового переходу*.

$$\Delta Q = r dm,$$

де r – питома теплота фазового перетворення, m - маса перетворюваної речовини.

Іншими прикладами фазових перетворень першого роду є перехід твердого стану в рідкий (*плавлення*), і зворотний перехід (*кристалізація*). Перетворення твердого тіла в газ називається *сублімацією*.

У термодинаміці доводиться, що теплота r фазового переходу одиниці маси речовини виражається таким чином:

$$r = (v_2 - v_1)T \frac{dp}{dT}, \quad (27.3)$$

де v_1 і v_2 - питомі об'єми (об'єми одиниці маси) речовини в початковій і кінцевій фазах, відповідно, T і p - температура і тиск фазового переходу, $\frac{dp}{dT}$ - швидкість зміни тиску з температурою.

Співвідношення (27.3) називається *рівнянням Клапейрона - Клаузіуса*. Воно встановлює зв'язок між зміною тиску і зміною температури по кривій фазового переходу першого роду. Наприклад, випаровування, яке супроводжується збільшенням об'єму, $v_2 - v_1 > 0$, та підведенням теплоти $r > 0$, супроводжується збільшенням тиску насиченої пари (бо $\frac{dp}{dT} > 0$).

Для випадку кипіння рідини рівняння (27.3) переписеться у вигляді

$$r_k = (v_n - v_p)T \frac{dp}{dT},$$

звідки

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(v_n - v_p)T}{r_k}, \quad (27.4)$$

де v_n , і v_p - питомі об'єми пари і рідини при температурі кипіння T .

Оскільки питомий об'єм газу завжди більше питомого об'єму рідини $v_n > v_p$ і $r_k > 0$, то з (27.4) випливає, що $\frac{dT}{dp} > 0$, тобто температура кипіння зростає при збільшенні тиску.

Приклад 27.1. На атомних електростанціях парові котли працюють при тиску в них $p_0 > 125$ атм ($1,25 \cdot 10^7$ Па). При цьому вода нагрівається до температури близько 330°C , а кипіння її все ще не відбувається. Якщо тиск в такому котлі зменшити, то відбувається бурхливе кипіння води, тиск пари майже миттєво зростає до величезних значень і може викликати руйнування котла. Цю обставину враховують під час експлуатації парових котлів.

§ 28. Поняття про рідкі кристали

Рідкі кристали - це особливий стан деяких органічних речовин, в якому вони мають як властивості рідини (текучість), так і зберігають певну впорядкованість в розташуванні молекул і анізотропію фізичних властивостей, притаманну твердим кристалам.

Особливістю рідких кристалів з молекулярної точки зору є витягнута структура їх молекул. Така форма молекул визначає приблизну паралельність їх взаємного укладання і призводить до анізотропії їх фізичних властивостей.

Розрізняють три основних типи рідких кристалів - *сметичні*, *нематичні* і *холестеричні*.

Найменшу впорядкованість мають *нематичні* рідкі кристали. У нематичних рідких кристалах осі молекул упорядковуються вздовж певного напрямку, але молекули зсунуті уздовж своїх осей одна відносно іншої (рис. 50).

У *сметичних* рідких кристалах молекули паралельні одна одній і мають чітко виражені «шеренги» - розміщуються шарами. Сметики характеризуються **одновимірною просторовою впорядкованістю**. Молекули в шарах рідини орієнтовані в середньому перпендикулярно до площин, що проходять через кінці молекул перпендикулярно до їхніх осей.

Структура *холестеричних* рідких кристалів схожа на структуру нематичних, але відрізняється додатковим закручуванням молекул в напрямку, перпендикулярному їх довгих осей. Вони характеризуються спіральною структурою орієнтації молекул (рис. 52).

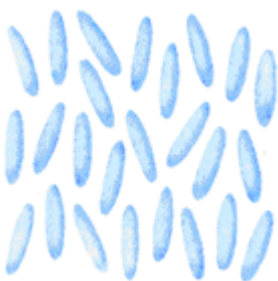


Рис. 50.



Рис. 51.

Рідкі кристали мають дуже важливі оптичні властивості. В оптичному відношенні смектики і нематерики є одноосьовими кристалами, властивості яких легко змінюються зовнішніми впливами.

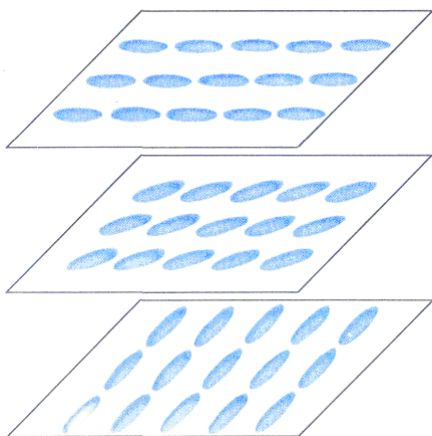


Рис. 52.

Характерною властивістю рідких кристалів є їх здатність змінювати орієнтацію молекул **під впливом електричних полів**.

Це забезпечило їх широке застосування в системах обробки і відображення інформації.

Найбільш відоме застосування рідких кристалів - *рідиннокристалічні дисплеї*.

Такі дисплеї присутні практично в будь-якому електронному пристрої: телевізорах, моніторах комп'ютерів, цифрових фотоапаратах, навігаторах, калькуляторах, електронних книгах, планшетах, телефонах, електронних годинниках, плеєрах і т.д.

Монітор з рідиннокристалічним дисплеєм складається з високоточної електроніки, яка оброблює вхідний відеосигнал, рідиннокристалічної матриці (скляних пластин, між якими розміщуються рідкі кристали), джерел світла для підсвічування (монітори не випромінюють, а використовують світло від зовнішнього джерела), блоку живлення і корпусу з елементами управління.

Прозорі електроди дозволяють змінювати орієнтацію молекул рідкого кристала, а поляризаційні фільтри регулюють ступінь прозорості.

Контрольні питання

1. Які фактори роблять структуру рідини проміжною між твердими тілами і газами?
2. Чому рідини мало стискувані?
3. Який характер носить тепловий рух молекул рідини? Чим відрізняються траєкторії руху молекул в газі і рідини?
4. Які причини особливих властивостей поверхневого шару рідини?
5. Чому краплі рідини мають кулясту форму?
6. Як, користуючись методом відриву крапель, можна виміряти поверхневий натяг рідини?
7. Чому існування поверхневого натягу чітко проявляється тільки в маленьких краплях і вузьких трубках?
8. Чому важко розділити дві скляні пластинки, якщо між ними знаходиться тонкий шар води?
9. Чи існує поверхневий натяг в твердих тілах?
10. Які властивості рідких кристалів використовуються на практиці?

Розділ 5. ЕЛЕМЕНТИ ФІЗИКИ ТВЕРДИХ ТІЛ

§ 29. Особливості кристалічного стану. Фізичні типи кристалів

За винятком гелію все речовини при низьких температурах переходять в твердий стан. При цьому швидкості теплових рухів частинок (молекул, атомів, іонів) стають настільки малими, що сили взаємодії між ними обмежують переміщення частинок, і тіло набуває здатності зберігати свою форму.

Агрегатний стан речовини, що характеризується постійністю форми і характером теплового руху атомів, які здійснюють малі коливання навколо положень рівноваги, називається *твердим тілом*.

Кристалами називаються тверді тіла, які складаються з закономірно розміщених атомів, молекул, іонів, які утворюють просторову кристалічну решітку.

Зовнішня ознака кристала – багатогранник з природними плоскими гранями. Наприклад, кристал гірського кришталю – однієї з модифікацій кремнезему SiO_2 (рис.53.а).

Основні властивості кристалів:

- *Анізотропія* - неоднаковість фізичних властивостей (пружності, питомого електричного опору, магнітної сприйнятливості, показника заломлення тощо) в різних напрямках для того самого кристалу.
- *Однорідність*.
- *Симетрія*.
- *Стала температура плавлення*.

У кристалічних речовин перехід в рідкий стан при підвищенні температури відбувається стрибком, при цілком певній для даної речовини температурі - температурі плавлення.

Властивості **кристалів** обумовлені тим, що атоми (або інші частинки) розміщені в них не хаотично, як в рідинах або газах, а в певному, характерному для кожної речовини порядку. На рис. 53,б зображена двовимірна модель кристала, атоми зображені точками.

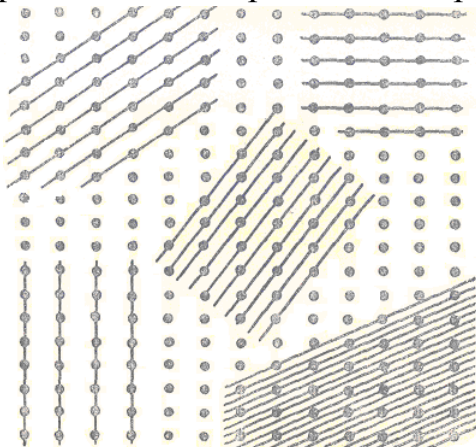


Рис. 53,б.



Рис. 53.,а

Серії ліній, проведених на рисунку через вузли решітки у різних напрямках, підкреслюють той факт, що густота розміщення атомів в цих напрямках є різною.

Отже, ті властивості речовини, які залежать від відстаней між частинками (модулі пружності на розтяг або стиск, швидкість поширення звуку, теплопровідність, діелектрична проникність, швидкість поширення світла для прозорих тіл і т.д.), будуть відрізнятися по різним напрямкам.

Правильність зовнішньої огранки і анізотропія кристалів не завжди виявляється. Це пояснюється тим, що під час кристалізації з розплаву або розчину виникає велика кількість центрів кристалізації. Ці зерна орієнтовані хаотично, їх розміри малі – 1-2 мкм. Потім дрібні зерна - кристалики виростають, зрощуються і утворюють так званий **полікристал** (на відміну від **монокристала** – окремого кристала).

Тому кристалічні тіла зустрічаються, як правило, у вигляді полікристалів. Полікристалами виявляються багато природних і штучних матеріалів. Такі всі природні камені і метали, сплави, кераміки та ін.

Великі монокристали нечасто зустрічаються в природі. Монокристали вирощують з розплавів (найпоширеніший спосіб) і розчинів штучно, шар за шаром із кристалічних зародків.

Більшість напівпровідникових приладів виготовляється із монокристалів силіцію, вирощених за допомогою спеціальних технологій. Методами кристалізації з розплаву вирощують елементарні напівпровідники та метали, оксиди, галогеніди, халькогеніди, вольфрамат, ванадати, ніобати й ін. речовини.

Розрізняють чотири типи кристалів в залежності від природи частинок у вузлах решітки і від характеру сил взаємодії між частинками. Це іонні, атомні, металічні та молекулярні кристали.

1. Іонні кристали. Деякі атоми легко втрачають електрони, в результаті чого утворюється позитивний іон. Інші атоми, навпаки, захоплюють електрон і перетворюються в негативно заряджений іон. Між різноманітними зарядженими іонами діють електростатичні (кулонівські) сили притягання. Сили притягання і відштовхування між іонами визначають стан рівноваги і характерні для кожного кристала міжйонні відстані. На рис. 54 зображена решітка кам'яної солі (NaCl) - типовий приклад іонної решітки. Ця решітка належить до кубічної системи. В її вузлах розміщені позитивні іони Na^+ і негативні іони Cl^- , які правильно чергуються. Найближчими сусідами іона даного знака є іони протилежного знака.

Весь кристал можна розглядати, як одну гігантську молекулу. Інші приклади іонних кристалів MgO , LiF та ін.;

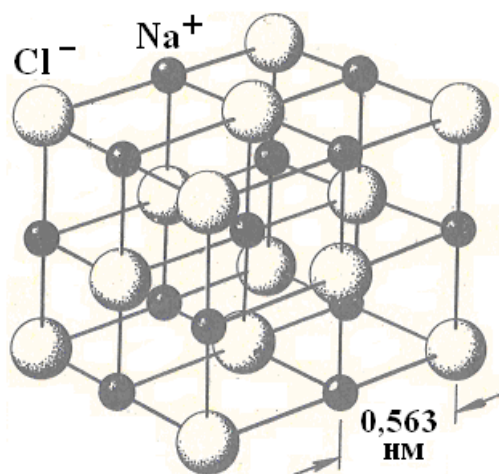


Рис. 54.

2. Атомні кристали. У вузлах решітки цих кристалів розміщені нейтральні однакові атоми.

У сусідніх атомів перекриваються валентні електронні хмари. Ці атоми ділять між собою одну чи більше спільних пар електронів, які і спричиняють їх взаємне притягання. Такий хімічний зв'язок називається **ковалентним**.

Строге пояснення ковалентного зв'язку може бути дано тільки на основі квантової теорії. В рамках же класичної теорії можна привести таке наочне уявлення про ковалентний зв'язок.

Нехай два позитивних заряди відштовхуються кулонівськими силами (рис. 55, а). Якщо на середині відстані між ними помістити негативний заряд, який за абсолютним значенням дорівнює позитивним зарядам (рис. 55, б), то з боку цього заряду на позитивні заряди будуть діяти сили притягання, в чотири рази більші, ніж сили відштовхування позитивних зарядів.

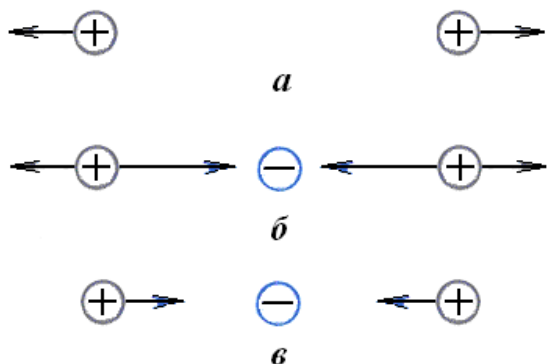


Рис. 55.

В результаті (рис. 55, в) на позитивні заряди діє сила притягання, яка прагне їх зблизити, а сили, що діють на негативний заряд з боку позитивних, взаємно компенсуються. Однак статична рівновага в такій системі неможлива. У квантовій механіці пояснюється, що деякі електрони при своєму русі більшу частину часу проводять між позитивно зарядженими ядрами. Зазвичай це два електрона, рух яких усупільнюється, тому не можна сказати, якому з атомів молекули вони належать. Так виникає

ковалентний зв'язок.

Таким чином, ковалентний зв'язок (від лат. «*co*» - *сумісно* і «*vales*» – *такий, що має силу*) здійснюється електронними парами - в ній бере участь по одному електрону від кожного атома.

Він має спрямований характер, тобто дія направлена на той атом, з яким у даного атома є спільна електронна пара. Цей зв'язок може здійснюватися тільки валентними електронами.

Оскільки кожний електрон може забезпечити зв'язок тільки з одним атомом, число зв'язків, в яких може брати участь даний атом (число сусідів,

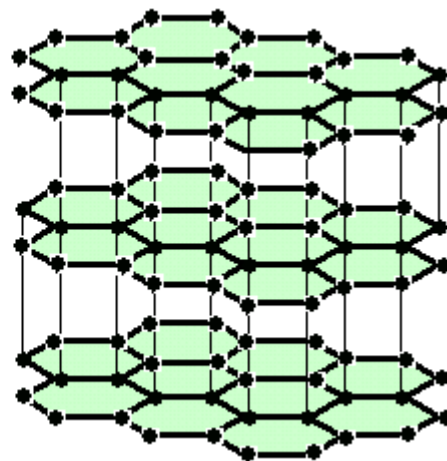
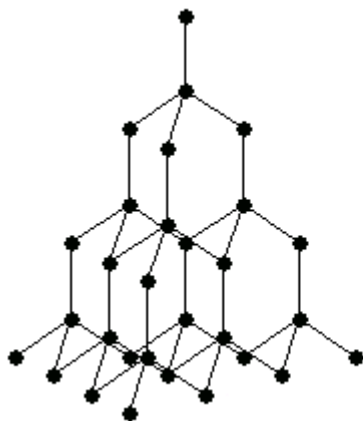


Рис. 56.

з якими він може бути зв'язаний), дорівнює його валентності.

Типові приклади атомних кристалів - це графіт і алмаз. Обидва вони складаються з атомів вуглецю, але різко відрізняються кристалічною будовою (рис. 56). На відміну від алмаза, атоми вуглецю в графіті розміщені шарами. Відстань між сусідніми шарами в 2,3 рази перевищує відстань між сусідніми атомами вуглецю всередині шару. Це спричиняє сильний вплив на відмінність властивостей

графіту і алмазу. Алмаз - найтвердіший мінерал, графіт, навпаки, легко розшарується і кришиться.

Інший важливий приклад ковалентного кристалу – напівпровідниковий кристал силіцію Si.

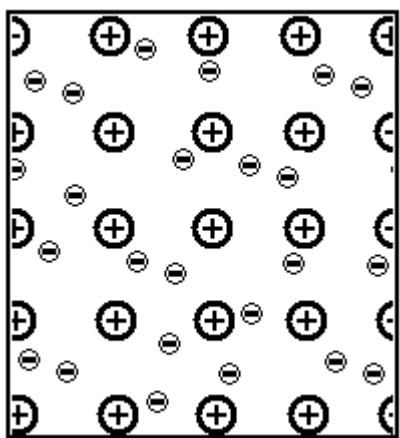


Рис. 57

3. Металічні кристали. В основному це кристали, побудовані з атомів одного елементу - Na, Al, Cu, Ag, Zn, Fe та ін. У вузлах решітки цих кристалів розміщені позитивні іони. Простір між ними заповнений електронним газом – колективізованими валентними електронами.

Вільні електрони притягуються до позитивних іонів і тим самим компенсують сили відштовхування між іонами, утримуючи їх разом на певних відстанях (рис. 57). У протилежному випадку решітка просто розпалася б. При цьому і сама електронна хмара утримується в межах решітки і не може її покинути. За своєю фізичною природою металічний зв'язок є теж ковалентним, але при цьому усуспільнюється ба

гато електронів.

За рахунок високої концентрації вільних електронів металічні кристали характеризуються високою електро- і теплопровідністю.

4. Молекулярні кристали. У вузлах решітки цих кристалів розміщуються певним чином орієнтовані молекули. Молекули в такому кристалі пов'язані одна з одною слабкими ван-дер-ваальсовими силами або водневим зв'язком.

Водневий зв'язок здійснюється за участю атома водню, розміщеного між атомами всередині молекули. Наприклад, молекулярну решітку утворює лід H_2O . Один з типів льоду показаний на рис. 58, тут великі кулі - атоми кисню, малі кулі - атоми водню. Електрон атома водню має слабкий зв'язок з протоном і може легко зміщуватися до найближнього атома кисню. В результаті протон майже «оголюється» і створюються умови для притягання атомів кисню.

Молекулярні решітки утворюють також вуглекислота (CO_2) - сухий лід, азот (N_2), кисень (O_2), водень (H_2), аргон - у твердому стані.

Більшість молекулярних кристалів - це кристали органічних з'єднань (нафталин і ін.), полімерів, білків, нуклеїнових кислот (біологічні кристали).

Молекулярним кристалам притаманні властивості ізоляторів.

Існують, однак, речовини, які за ознакою збереження форми мають бути віднесені до твердих тіл, але які в усьому іншому не відрізняються від рідин. До

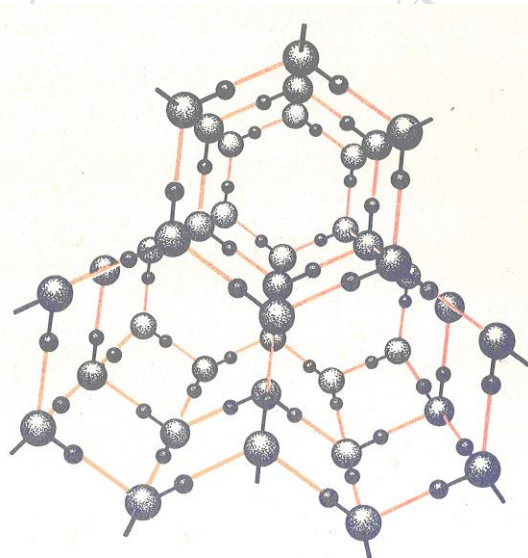


Рис. 58.

числа таких речовин, названих **аморфними речовинами**, відносяться скло, різні смоли, пластмаси. Вони поведуть себе як рідини з аномально великою в'язкістю, завдяки якій вони за звичайних умов не можуть текти.

Аморфні речовини не мають певної точки плавлення: при підвищенні температури аморфні речовини поступово розм'якшуються і переходять в рідкий стан.

Особливістю аморфних тіл є відсутність так званого далекого порядку, тобто відсутність властивого кристалам строгого повторення у всіх напрямках одного і того ж елемента структури. В аморфних тілах впорядковане розміщення частинок поширюється тільки на сусідні атоми (*ближній порядок*). На відміну від кристалів аморфні речовини не тверднуть з утворенням кристалічних граней.

Аморфні речовини ізотропні, тобто їх фізичні властивості однакові в усіх напрямках.

§ 30. Короткі відомості про пружні властивості твердих тіл

Деформацією твердих тіл називається зміна форми тіла під дією зовнішніх механічних сил. Під дією зовнішньої сили відбувається деформація кристалічної решітки, тобто зміна взаємного розташування частинок і відстаней між ними. Внаслідок цього порушуються пружні сили притягування і відштовхування, які протидіють зовнішнім силам.

Основні види деформацій: поздовжнє і всебічне розтягування і стиснення, зсув і кручення.

Деформація називається *пружною*, якщо вона зникає після припинення дії сили, що її спричиняє, і *пластичною*, якщо вона зберігається і після припинення навантаження. При досить малих силах тверді тіла деформуються пружно.

Мірою деформації є *відносна деформація* ε , що дорівнює відношенню абсолютної деформації Δx до початкового значення величини x , що характеризує форму або розміри тіла:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{x}. \quad (30.1)$$

Всі можливі деформації твердих тіл можуть бути зведені до двох елементарних деформацій: *розтягу (стиску)* і *зсуву*.

Деформація розтягу і стиску.

Нехай циліндричний стержень довжиною l і площею поперечного перерізу S зазнає дію сили F , спрямованій паралельно його осі (рис. 59).

Під дією цієї сили довжина стержня збільшується на деяку величину Δl . Відносне подовження стержня

$$\varepsilon = \Delta l / l. \quad (30.2)$$

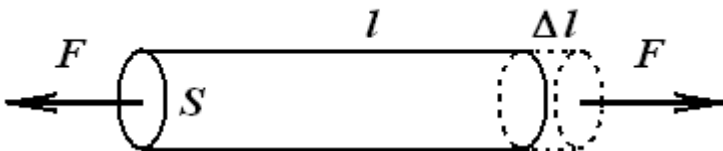


Рис. 59.

Під дією цієї сили довжина стержня збільшується на деяку величину Δl . Відносне подовження стержня

Дослід показує, що деформація визначається не силою, яка прикладається до тіла, а відношенням модуля цієї сили до площі поперечного перерізу, перпендикулярного напрямку дії сили.

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (30.3)$$

Ця величина називається *механічним напруженням*. Одиниця виміру напруження - паскаль (Па), тобто ньютон на квадратний метр. Якщо сила F направлена по нормалі до площадки S , напруження називається нормальним, якщо вона спрямована по дотичній до площадки - дотичним.

Згідно із законом Гука значення нормального напруження в залежності від відносного подовження дається формулою

$$\sigma = \varepsilon E, \quad (30.4)$$

де E - модуль пружності, який називається *модулем Юнга*. Це одна з основних характеристик пружних властивостей твердого тіла. Її розмірність збігається з розмірністю тиску.

Якщо переписати закон Гука у вигляді

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E}, \quad (30.5)$$

то модуль Юнга можна визначити як нормальне напруження, за якого довжина зразка, що розтягується, подвоюється ($\Delta l = l$). Зауважимо, що таке визначення модуля Юнга носить абстрактний характер, оскільки закон Гука виконується тільки при малих деформаціях ($\Delta l/l \ll 1$).

При односторонньому розтягуванні або стисненні змінюється не тільки довжина стержня, а й його поперечні розміри (наприклад, радіус циліндра, зображеного на рис. 59, при розтягуванні зменшується, а при стисненні збільшується).

Можна і цю деформацію характеризувати відносною зміною ε' поперечних розмірів зразка.

$$\varepsilon' = \frac{\Delta r}{r}. \quad (30.6)$$

Постійна для даної речовини величина μ , що дорівнює відношенню відносної поперечної деформації тіла до відносної поздовжньої деформації, називається *коефіцієнтом Пуассона*:

$$\mu = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}. \quad (30.7)$$

Знак мінус враховує, що при розтягуванні поперечні розміри тіла зменшуються, а при стисненні - збільшуються. Коефіцієнт Пуассона характеризує зміну об'єму тіла при односторонньому стиску або розтягу. Для всіх відомих матеріалів μ є величиною додатною. Це означає, що при подовженні вони тільки зменшуються в поперечному перерізі.

З визначення коефіцієнта Пуассона слід, що відносний поперечний розтяг або стиск ε' можна виразити через відносне подовження або вкорочення ε :

$$\varepsilon' = -\mu \varepsilon. \quad (30.8)$$

Покажемо, що значенням коефіцієнта Пуассона визначається зміна об'єму деформованого зразка.

Об'єм циліндричного зразка (рис.59)

$$V = \pi r^2 l.$$

Зміна об'єму

$$dV = \pi (2lrdr + r^2dl).$$

Для того, щоб об'єм тіла не змінювався при деформації, необхідно виконання рівності

$$dV = 0,$$

або

$$2lrdr = - r^2dl.$$

Звідси знаходимо

$$\frac{\Delta r}{r} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta l}{l},$$

тобто

$$\mu = -\frac{\frac{\Delta r}{r}}{\frac{\Delta l}{l}} = \frac{1}{2}$$

Отже, для того, щоб об'єм тіла при деформації не змінювався, тобто зміна довжини Δl зразка компенсувалася відповідною зміною радіуса Δr (для циліндричного зразка), необхідно, щоб

$$\mu = \frac{1}{2}. \quad (30.9)$$

В дійсності для більшості тіл коефіцієнт Пуассона менше $\frac{1}{2}$ і знаходиться в межах 0,30 - 0,40, тобто об'єм тіла при лінійній деформації збільшується (у пробки коефіцієнт Пуассона дорівнює нулю). Для рідин коефіцієнт Пуассона $\mu = 0,5$.

Деформація зсуву. Цей вид деформації виникає під дією сил, прикладених до двох діагонально протилежних граней тіла (рис. 60).

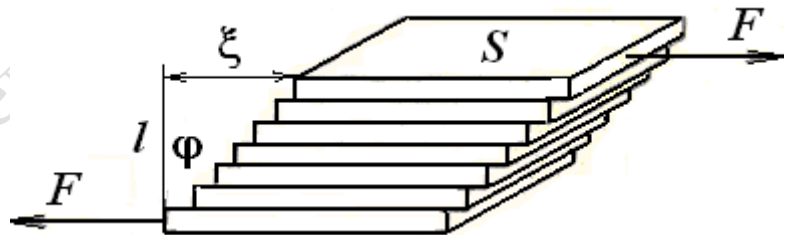


Рис. 60.

Така система сил викликає зміщення плоских шарів, паралель-

них напрямку сил, один відносно одного. З рис. 60 видно, що при цьому крайні межі зміщуються на деяку відстань ξ . Якщо первісна довжина зразка дорівнює l , то величина деформації може характеризуватися відношенням ξ/l . Оскільки це відношення при малому ξ дорівнює $\text{tg } \varphi \approx \varphi$, де φ - кут зсуву площин, то мірою деформації приймається саме цей кут. З досліду слід

$$\varphi = \frac{F}{GS}, \quad (30.10)$$

де G - модуль зсуву; F - тангенціальна сила, спрямована по дотичній до поверхні; $F/S = \tau$ - дотичне напруження. Тоді формула (30.10) записується у вигляді

$$\tau = G \varphi.$$

Між модулем зсуву і модулем Юнга існує співвідношення

$$G = E/(2(1 + \mu)). \quad (30.11)$$

Модулі зсуву і Юнга для твердих матеріалів мають однаковий порядок 10^{10} – 10^{11} Па. Наприклад, для сталі $E = 2,2 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0,8 \cdot 10^{11}$ Па; для міді $E = 1,2 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0,44 \cdot 10^{11}$ Па; для свинцю $E = 1,6 \cdot 10^{10}$ Па, $G = 0,6 \cdot 10^{10}$ Па.

Приклад 30.1. До сталевого стержня довжиною $l = 3$ м і діаметром $d = 2$ см підвішений вантаж масою $m = 2,5 \cdot 10^3$ кг. Визначити напругу σ в стержні, його відносне ε і абсолютне Δl подовження.

Виберемо початок координат в точці підвісу стержня. Напруження σ в будь-якому перетині стержня з координатою x створюється вагою вантажу mg і вагою тієї частини стержня, яка міститься нижче перетину (рис. П.30.1):

$$\rho \frac{\pi d^2}{4} (l - x) g. \quad (П. 30.1).$$

Тоді залежність напруження в стержні від координати x довільного перетину матиме вигляд

$$\sigma(x) = \frac{P}{S} = \frac{m + \rho \frac{\pi d^2}{4} (l - x)}{\frac{\pi d^2}{4}} g. \quad (П. 30.2).$$

Підставивши числові значення маси вантажу, довжини стержня і густини сталі $\rho_{ст} = 7,8 \cdot 10^3$ кг/м³, отримаємо

$$\sigma(x) = 7,81 \cdot 10^7 + 7,65(3 - x) \cdot 10^4. \quad (П. 30.3)$$

Тут σ - в паскалях, x - в метрах. Оскільки напруження залежить від координати лінійно, середнє значення напруження

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sigma(0) + \sigma(l)}{2}. \quad (П. 30.4)$$

Використовуючи закон Гука $\varepsilon = \frac{\langle \sigma \rangle}{E}$ і значення модуля Юнга для сталі $E_{ст} = 2 \cdot 10^{11}$ Па, знайдемо абсолютне подовження

$$\Delta l = \varepsilon l = \frac{\langle \sigma \rangle}{E} l. \quad (П.30.5)$$

$$\varepsilon = 3,91 \cdot 10^{-4}, \quad \Delta l = 1,17 \text{ мм.}$$

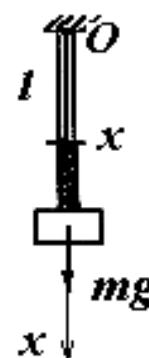


Рис. П. 30.1

Контрольні питання

1. Як співвідносяться кінетична і потенціальна енергія молекул в газах, рідинах і твердих тілах?
2. Чим обумовлена неоднаковість фізичних властивостей кристалів у різних напрямках?
3. Як поділяються кристали за фізичною ознакою?
4. Згідно одному з основних положень електростатики система точкових зарядів, які покояться і знаходяться на кінцевій відстані один від одного, не може бути стійкою. Чи не суперечить існування іонних кристалів цим положенням?
5. Який механізм ковалентного зв'язку за класичними уявленнями?

6. Яка роль вільних електронів, що утворюють електронний газ, в утворенні металічного зв'язку?
7. До яких двох елементарних деформацій можна звести будь-яку деформацію твердого тіла?

Рекомендована література

Основна

1. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцік П.П. Загальний курс фізики: Навч. посібник для студентів вищих техн. і пед. закладів освіти – Т.1, Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. Т.2. Електрика і магнетизм. Т.3. Оптика. Квантова фізика. Київ.: Техніка. – 1999-2006.
2. Бушок Г.Ф., Левандовський В.В., Півень Г.Ф. Курс фізики. У 2 кн.: Кн.1. Фізичні основи механіки. Електрика і магнетизм. – К.: «Либідь», 2001. – 448с. Бушок Г.Ф., Венгер Е.Ф. Курс фізики. Кн.2. Оптика. Фізика атома і атомного ядра. Молекулярна фізика і термодинаміка. К. «Либідь» 2001. – 422 с.
3. Курс фізики (під редакцією Лопатинського І.Є.). – Львів. – ”Бескід Біт”. – 2002.
4. Савельєв І.В. Курс фізики. Учебник. В 3 томах. Т.1. Механика. Молекулярная физика и термодинамика. Т.2. Электричество и магнетизм. Т.3 Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. – М. Наука. 1989 – 304 с
5. Кингсеп А.С., Локшин Г.Р., Ольхов О.А. Основы физики. Курс общей физики. В 2 т.. М.: Физматлит, 2001. – 560 с.
6. И.К.Кикоин, А.К.Кикоин. Молекулярная физика. Учебное пособие. М.Физматгиз. 1963. – 500 с.
7. Гаркуша І.П., Горбачук І.Т., Курінний В.П. та ін. Загальний курс фізики: Збірник задач – К.: «Техніка», 2004, – 560 с.
8. Гаркуша І.П., Курінний В.П., Мостіпан Л.Ф. Фізика. Навчальний посібник для самостійної роботи студентів. – Дніпропетровськ: НГУ. 2011.

9. Гаркуша І.П., Мокляк З.П., Буслов Ю.О. Фізика. Задачі з розв'язаннями. – Дніпропетровськ. НГУ.2003.

Додаткова

1. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. – М. «Высш. шк.», 1989, – 609 с.
2. Калашников Н.П., Смондырев М.А. Основы физики. В 2 т. М.: Дрофа, 2004 - 431 с.
3. Бутиков Е.И., Кондратьев А.С. Физика. Учеб. пособие. В 3 кн. – М.: Физматлит, 2004.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М., «Академия», 2005, – 560 с.
5. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. – 2-е изд., дополн. - М.: «Лаборатория базовых знаний».2001.– 208 с.
6. Сивухин Д.В. Общий курс физики. – М.: «Наука», 1977-1980.– Т. 2

Навчальне електронне видання

Гаркуша Ігор Павлович

Курінний Володимир Павлович

ФІЗИКА. Ч. 2. МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

Навчальний посібник

Друкується в редакційній обробці авторів

Національний технічний університет

«Дніпровська політехніка»

кафедра фізики

<http://physics.ntu.org.ua>