

Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Кафедра експериментальної фізики інформаційних та освітніх технологій

Н. А. Головіна

**МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА
ТА ТЕРМОДИНАМІКА**

Посібник

Видання третє

Луцьк
Вежа-Друк
2023

УДК 22.36я73-2+22.317.1я73-2

Г 61

*Затверджено до друку вченою радою Волинського
національного університету імені Лесі Українки
(протокол №3 від 23.02.2023 р.)*

Рецензенти:

Пастернак Я.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри комп'ютерних наук та кібербезпеки факультету інформаційних технологій і математики Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Шигорін П.П. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри теоретичної та комп'ютерної фізики імені А.В. Свідзинського Волинського національного університету імені Лесі Українки

Головіна Н. А.

Г 61 Молекулярна фізика та термодинаміка : посібник /
Н. А. Головіна. – Вид. 3-тє. – Луцьк : Вежа-Друк, 2023 –
240 с.

ISBN 978-966-940-125-5

У посібнику з молекулярної фізики та термодинаміки поміщено теоретичний матеріал з використанням математичного апарату, доступного студентам перших курсів вишів; подано виклад основних фундаментальних понять і закономірностей статистичної фізики на прикладі молекулярних систем. Посібник підготовлений для студентів напрямів «Фізика та астрономія», «Прикладна фізика» та «Фізика. Освіта» які вивчають курс загальної фізики (молекулярна).

УДК 22.36я73-2+22.317.1я73-2

ISBN ISBN 978-966-940-125-5

© Головіна Н. А., 2023

© Маліневська І. П. (обкладинка), 2023

Передмова

В основі посібника лежить курс лекцій з молекулярної фізики та термодинаміки, який автор читала упродовж більш як двадцять років студентам фізичного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Молекулярна фізика й термодинаміка є одним з розділів курсу загальної фізики. У ньому студенти вперше зустрічаються з проблемами будови матеріальних тіл, сил взаємодії між структурними одиницями та їх зв'язку з фізичними властивостями тіл. Отримані знання створюють основу для засвоєння матеріалу інших розділів загальної фізики та теоретичної фізики.

Курс загальної фізики (молекулярна) включає у себе лекції, практичні заняття, лабораторні роботи. Об'єм матеріалу курсу досить великий та розрахований на планомірне та систематичне вивчення. Причому частка самостійної роботи студента є значною. Завдання викладача організувати цю роботу в найбільш оптимальному руслі, забезпечивши максимальну якість засвоєння матеріалу. Раніше автором у співпраці з колегами було видано посібник лабораторного практикуму, згодом – задачник-практикум для практичних занять, самоконтролю, модульного контролю та індивідуальної роботи. І тепер виникла гостра потреба у курсі лекцій як завершальному та об'єднуючому етапі роботи. Він дасть можливість студентам не заблудитися у великому об'ємі інформації, готуватись до практичних занять, виконувати індивідуальні завдання.

Курс лекцій з молекулярної фізики та термодинаміки може успішно використовуватись як на початковому етапі вивчення, на етапі повторення, так і буде корисним на завершальному етапі систематизації знань.

Запропонований посібник охоплює виклад програмного матеріалу курсу з використанням статистичного та термодинамічного методів. У ньому деякі теми висвітлені більш детально, деякі – як основа для сприйняття теоретичної фізики та спецкурсів.

Матеріал розділено на чотири частини – модулі. Перша частина – “Молекулярна теорія. Властивості ідеальних газів”. Друга – “Явища переносу. Реальні гази”. Третя частина “Вступ до

термодинаміки” та четверта “Рідини та тверді тіла”. У кінці кожної частини підібрано запитання для повторення, які дадуть можливість усвідомити матеріал, поглибити знання, пов’язати їх з практикою, життєвими ситуаціями; дадуть ґрунт для роздумів та висновків. А також розміщено приклади розв’язування задач.

У посібнику є чимало рисунків, прикладів та таблиць, які полегшують розкриття матеріалу та допоможуть краще зрозуміти процеси та закони, що їх описують. Виклад матеріалу достатньо прозорий із досить детальними математичними перетвореннями; при потребі із поясненнями та зносками на формули з математики, враховано, що предмет передбачено для студентів першокурсників. Як експеримент внесено рубрику ”Вчимо фізику англійською. Вчимо англійську з фізикою!”, яка містить 18 розв’язаних задач англійською мовою та завдання названі ”Перевір своє розуміння!”. Задачі та завдання вибрано з практичним, часто побутовим змістом, що, на думку автора, має зацікавити студентів при освоєнні матеріалу. При підготовці використано задачі, запропоновані у книзі Cutnell & Johnson “Physics”, sixth edition, а також деякі рисунки з цієї книги.

У додатку наведено предметний покажчик для зручності використання книжки та список використаних джерел.

Готуючи цей курс лекцій автор використала поради колег доцентів Г. П. Кобеля та П. П. Шигоріна та зауваження рецензентів. Усім товаришам за обговорення рукопису, які сприяли його поліпшенню, автор висловлює глибоку подяку. Автор вдячна професорові С.А. Федосову за цінні поради під час роботи над рукописом.

Н. А. Головіна

ВСТУП

При вивченні механіки використовують поняття матеріальної точки і абсолютно твердого тіла. Нам принципово важливо було знати координати і швидкість частинок у будь-який момент часу. Використання цих понять в молекулярній фізиці є нездійсненим з технічної точки зору, некорисним з теоретичної точки зору і непотрібним з практичної.

Молекулярна фізика – це розділ фізики, що вивчає будову і властивості речовини виходячи з молекулярно-кінетичних уявлень, які ґрунтуються на тому, що всі тіла складаються з атомів, молекул, які перебувають у безперервному русі і взаємодіють між собою.

ЗМ1. Молекулярна теорія. Властивості ідеальних газів

1.1. Виникнення та розвиток основних положень молекулярно-кінетичної теорії

Основне положення, що витікає з дослідних фактів, яке лежить в основі молекулярно-кінетичної теорії (МКТ), полягає у тому, що речовина всіх тіл складається з окремих дрібних частинок: атомів та молекул, які перебувають у стані неперервного хаотичного теплового руху.

Вперше атомістична гіпотеза була висловлена давньогрецьким філософом Демокрітом у IV ст. до н. е. Демокріт уважав, що не існує нічого, крім атомів та пустого простору. Атомів є нескінченна множина і вони нескінченно різноманітні за формою, але якісної відмінності між атомами не існує. Взаємодіють атоми тиском та ударом. Уявлення Демокріта, хоча вони дуже далекі від сучасних, відіграли дуже важливу роль у розвитку науки. Атомістику Демокріта розвивали філософи античного світу: Епікур, Лукрецій та ін. Епоха середніх віків не просунула вперед учення про атоми та молекули. У XVII ст., коли були закладені основи фізики, крупні учені того часу стояли на позиціях атомістики. Зокрема, І. Ньютону належать ряд висловлювань, що передбачали окремі положення МКТ, які розвинулись значно пізніше, наприклад, уявлення про кристалічну ґратку, міжмолекулярні сили.

Великий крок уперед у розвитку МКТ був зроблений М.В. Ломоносовим усередині XVIII ст. Згідно Ломоносова частинки речовини, атоми чи корпускули – це кульки із шершавою

поверхнею. Кульки хаотично рухаються, зіштовхуються між собою та завдяки шершавій поверхні отримують при зіткненнях обертального руху. Ломоносов увів поняття про миттєві співударяння частинок-атомів, чим пояснив розсіяння газів. Він пояснив теплові явища обертальним рухом самих частинок речовини на противагу теорії теплороду, створеної П. Гассенді та Х. Вольфом.

Через сто років після Ломоносова, у другій половині XIX ст. молекулярно-кінетична теорія у її сучасній формі створена працями Р. Клаузіуса, Д. Максвелла, Л. Больцмана.

1.2. Дослідні факти, які лежать в основі МКТ

Броунівський рух є одним із важливих дослідних фактів, які служать наочним доказом молекулярного руху та залежності цього руху від температури.

У 1827 році англійський ботанік Р. Броун спостерігав у мікроскоп дуже маленькі частинки – спори папороті у воді. Броун виявив, що кожна частинка безперервно рухається ламаною траєкторією. Така траєкторія будується шляхом фіксування положень частинки через рівні проміжки часу, наприклад через 30 секунд. Чим коротші проміжки, тим більш ламана траєкторія частинки.

Можна подумати, що броунівська частинка рухається під впливом ударів, отриманих від молекул рідини, у якій вона знаходиться. При великих розмірах частинки вона відчуває велику кількість ударів з усіх сторін. Результируючий імпульс виявляється рівним чи близьким до нуля та ніякого помітного руху частинки не спостерігається. Але при мікроскопічних розмірах частинки суми імпульсів, отриманих частинкою з різних сторін будуть неоднаковими, як внаслідок різної кількості ударів, так і внаслідок того, що з однієї сторони частинку могли вдарити одна чи кілька молекул, що мають у даний момент часу більші швидкості, ніж молекули, які вдарили частинку із протилежної сторони. Під впливом результируючого імпульсу броунівська частинка буде зміщуватися, поки новий імпульс через дуже малий проміжок часу не змінить напрямку її руху. У результаті таких зіткнень частинка рухається ламаною траєкторією. У мікроскоп видно, що частинки повертаються та перемішуються одна відносно іншої. Із

підвищенням температури інтенсивність броунівського руху зростає, з пониженням температури рух завмирає. Броунівський рух не пов'язаний із переміщенням потоків рідини.

Другий дослідний факт – явище *дифузії*. Воно полягає у тому, що одну рідину обережно добавляють до іншої так, що спочатку видно чітку межу. З часом, без зовнішнього впливу рідини перемішуються та межа між ними зникає. Це викликано молекулярним рухом у рідинах. Молекули рідин рухаються як броунівські частинки, тільки із більшою швидкістю; поступово молекули однієї рідини проникають у об'єм, зайнятий іншою рідиною, перемішуючи їх. Через досить великий проміжок часу рідини перемішуються.

Дифузія у газах відбувається значно швидше, ніж у рідинах. Швидкість руху та довжина шляху, що проходить молекула газу від одного удару до іншого, значно більша, ніж у рідинах.

Дифузія відбувається навіть у твердих тілах. Якщо взяти два різних метали та щільно притиснути шліфованими поверхнями, то через достатньо великий проміжок часу виявиться, що атоми одного металу проникли у інший. Явище протікає тим інтенсивніше, чим вище температура. При кімнатній температурі помітне проникнення атомів одного металу в інший можна виявити лише через кілька місяців.

1.3. Статистичний і термодинамічний методи дослідження

Молекулярна фізика вивчає фізичні властивості і агрегатні стани тіл в залежності від їх молекулярної будови, сил взаємодії між складовими частинками тіл і характеру теплового руху цих частинок. Термодинаміка або наука про теплоту теж вивчає властивості тіл і зміни станів речовини. Названі розділи фізики відрізняються лише використовуваними методами дослідження, що взаємно доповнюють один одного.

Процеси, які вивчає молекулярна фізика є результатом дії великого числа частинок.

Інформація має узагальнений характер. Властивості великої кількості частинок відрізняється від властивостей окремих молекул і підкоряються статистичним закономірностям.

Такий метод називається *статистичним*. Він базується на тому, що властивості макросистеми визначаються середніми

значеннями динамічних характеристик частинок, з яких складається система.

При цьому рухом окремих молекул не цікавляться, а оперують параметрами стану системи, що спостерігаються на досліді: тиском (P), температурою (T) і об'ємом (V).

На противагу такому методу існує *термодинамічний* метод. Термодинамічний метод полягає у вивченні властивостей системи взаємодіючих тіл шляхом аналізу кількісних співвідношень та умов перетворень енергії. При цьому не використовуються ніякі уявлення про внутрішню будову і характер руху мікрочастинок. Вивчаються макроскопічні характеристики системи на основі кількох експериментально встановлених законів – принципів термодинаміки. При цьому підході не вдаються до розгляду мікроструктури, а користуються законами збереження перетворення і передачі енергії.

1.4. Основні положення молекулярно-кінетичної теорії. МКТ газів. Основні поняття

Якщо позначити T – кінетична, U – потенціальна енергія, то залежно від характеру взаємодії між частинками тіла є три стани речовини.

1. *Газоподібний*, коли кінетична енергія руху частинок є набагато більшою за потенціальну $T \gg |U|$ (молекули рухаються хаотично).

2. *Тверде тіло*, коли кінетична енергія руху частинок є набагато меншою за потенціальну $T \ll |U|$ (молекули коливаються біля положення рівноваги).

3. *Рідина*, коли кінетична енергія руху частинок є приблизно рівною потенціальній $T \sim |U|$ (молекули коливаються біля положення рівноваги і перескакують з місця на місце).

Повна енергія E системи стала, тому графік – пряма лінія.

$$T + U = E - \text{const}$$

Для газу повна енергія системи є додатна величина. Для рідин та твердих тіл – від'ємна.

Залежність потенціальної енергії взаємодії між двома частинками від відстані між частинками має вигляд:

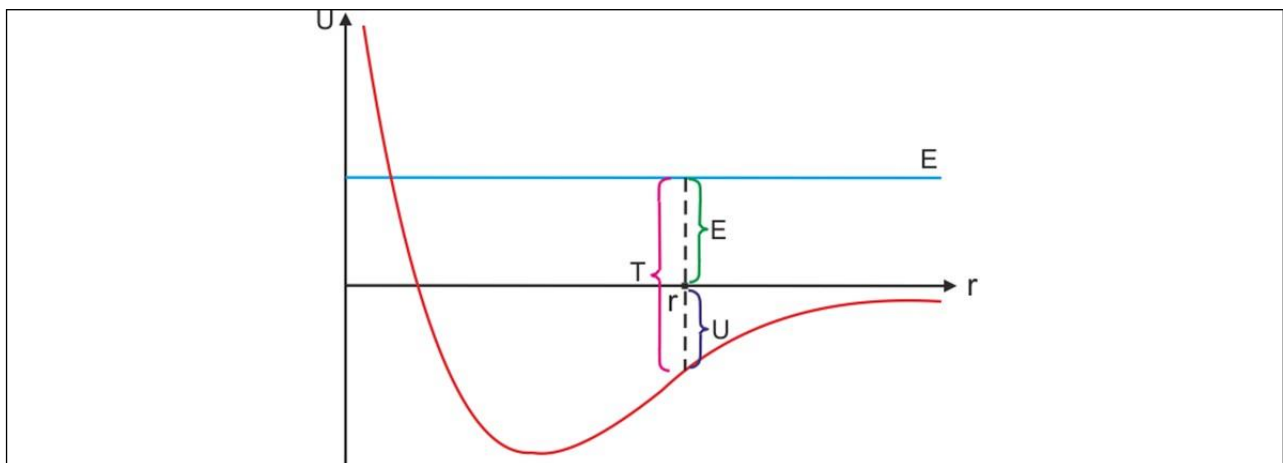


Рис. 1.1. Залежність потенціальної енергії взаємодії між двома частинками від відстані

Матеріальні тіла будемо називати – *макросистемами*. Їх властивості називають макропараметрами, які мають фізичний зміст лише у випадку великого числа частинок. Основні макропараметри: тиск (P), температура (T), об'єм (V). Під *термодинамічною рівновагою* розуміють такий стан, коли при відсутності зовнішніх впливів, тобто в ізольованій системі, всі параметри системи приймають сталого значення. Таке рівноважне значення визначається як середнє значення параметра за великий, що прямує до нескінченності, проміжок часу. Рівноважний стан встановлюється при відсутності зовнішніх впливів та система залишається у ньому як завгодно довго. Час, протягом якого система приходиться у рівноважний стан, називається *часом релаксації*. Він різний для різних систем. Стан системи називають *стаціонарним*, якщо параметри системи з часом не змінюються, але можливий перенос енергії та імпульсу через межу системи частинок.

Кінетичну теорію газів можна побудувати на основі деяких загальних уявлень та ряду дослідних фактів, частково розглянутих вище. Співударання молекул між собою приводять лише до перерозподілу швидкостей між ними, але не впливають на тиск газу на стінки посудини.

Перше основне положення МКТ - *тіла складаються з атомів і молекул. Атоми і молекули взаємодіють між собою. Атоми і молекули перебувають в постійному хаотичному русі.*

У газі будь-який напрямок для руху молекули рівно ймовірний. Нема жодного напрямку, у якому молекули рухались би у більшій кількості, чи у якому були б більш швидкими у порівнянні з іншим

напрямок молекули. Якщо б існував такий напрямок, то сума імпульсів молекул, а отже і тиск газу на стінку був би більшим, ніж на інші стінки, чого ніколи не спостерігається. У невеликій закритій посудині тиск газу на всі стінки однаковий. Доказом хаотичності молекулярного руху є броунівський рух.

Друге основне положення – *пропорційність середньої швидкості молекул квадратному кореню з абсолютної температури*. Це витікає із дослідів О. Штерна та Ельддріджа. $v_c \sim \sqrt{T}$.

Третє положення МКТ, що витікає із дослідів, - *середні кінетичні енергії молекул різних газів, що знаходяться при однаковій температурі, рівні між собою*:

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2}$$

m_1, m_2 - маси молекул, v_1, v_2 – середні квадратичні швидкості молекул (виведення покажемо нижче).

Ця формула справедлива для всіх газів. Наприклад, у водню середня квадратична швидкість у 4 рази більше, ніж у кисню, а маса молекули водню в 16 разів менша від маси молекули кисню. Формула справедлива.

Із рівності середніх кінетичних енергій газових молекул випливає, що при перемішуванні різних газів, що мають однакові температури не відбувається переважної передачі енергії від молекули одного газу молекулам іншого. Для окремих молекул різних газів, так само як і для окремих молекул одного і того ж газу, при зіткненнях відбувається передача енергії. Швидкості окремих молекул змінюються. Але середні значення швидкостей та енергій залишаються незмінними поки не зміниться температура.

Введемо основні поняття, які будемо застосовувати, вивчаючи курс.

Атом – це найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості. Сучасні уявлення про атоми суттєво відрізняються від атомістичного вчення давньогрецьких мислителів про їхню неподільність. Атоми складаються з порівняно важкого, додатньо зарядженого ядра та електронної оболонки. Кількість електронів на оболонці атома дорівнює заряду ядра і відповідає порядковому номеру елемента в періодичній системі. Атоми характеризуються масою, розмірами, зарядом ядра, структурою електронної оболонки та іншими властивостями. Атоми - хімічно

неподільні частинки, вони зберігаються під час хімічних і руйнуються в процесі ядерних реакцій. Атоми й елементарні частинки, з яких вони складаються, володіють особливими, так званими, квантовими властивостями і підлягають законам не класичної, а квантової механіки.

Маси атомів дуже незначні. Так, *маса атома водню* (H) дорівнює $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, *вуглецю* (C) - $20,04 \cdot 10^{-27}$ кг. Атоми одного й того самого хімічного елемента можуть мати різні маси (ізотопи). Відповідно до цього в періодичній системі подано середню атомну масу елемента. *Радіуси атомів становлять приблизно* $(1-3) \cdot 10^{-10}$ м. Атоми входять до складу молекул, хоча існують також речовини атомної будови (алмаз, метали, благородні (інертні) гази тощо).

Молекула – це найменша частинка речовини, яка зберігає її властивості. Об'єднуючись між собою силами хімічного зв'язку, атоми утворюють молекули. У природі зустрічається дуже багато речовин, а, отже, й молекул. Кількість атомів у молекулах становить від двох (H_2 , O_2 , HF) до кількох тисяч (*вітаміни, гормони, білки*). Розміри молекул лежать у межах від 10^{-10} до 10^{-7} м, вони збільшуються зі збільшенням кількості атомів у молекулі.

Проте далеко не всі речовини складаються з молекул. Наприклад, немає відокремлених молекул у кристалах переважної більшості металів, їхніх сплавів, типових солей, багатьох оксидів і гідроксидів. З іншого боку, більшість кристалів можна розглядати як гігантські тривимірні молекули.

Атомна одиниця маси (а.о.м.). Відносні атомні та молекулярні маси. Через те, що маси атомів і молекул дуже малі, в хімії та фізиці, як і в інших природничих науках, використовують не абсолютні значення мас, а *відносні атомні та молекулярні маси*. Відповідно до міжнародної угоди від 1960 року маси всіх атомів і молекул порівнюють з $1/12$ (однією дванадцятою) часткою *маси атома ізотопу вуглецю* ($m_0({}^{12}_6C) = m_0(C)$). Оскільки маса атома ізотопу вуглецю $m_0(C)$ дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг і становить 12 атомних одиниць маси (а.о.м.), то з цього випливає, що:

$$1 \text{ а. о. м.} = \frac{1}{12} m_0(C) = \frac{1}{12} 19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Відносну атомну масу хімічного елемента (A_r) визначають відношенням маси атома елемента (m_a) до 1 а.о.м., тобто визначають з рівняння:

$$A_r = \frac{m_a}{1 \text{ а.о.м.}} = \frac{m_a}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \quad (1.1)$$

Індекс r — відповідає першій літері англійського слова "*relative*" - *відносний*. Видно, що A_r - *величина безрозмірна*. Середнє значення A_r для кожного хімічного елемента (з урахуванням ізотопів) подано в *періодичній системі хімічних елементів Менделєєва*. Відповідно до останнього співвідношення *абсолютна маса* (чи просто *маса*) довільного атома дорівнює $1,66 \cdot 10^{-27} \cdot A_r$. Наприклад, маси атомів водню і кальцію становлять відповідно:

$$\begin{aligned} m_0(\text{H}) &= 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot A_r(\text{H}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 1,0079 = \\ &= 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \\ m_0(\text{Ca}) &= 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot A_r(\text{Ca}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 40,08 = \\ &= 6,65 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \end{aligned}$$

Зазначимо, що абсолютні значення атомних мас різних хімічних елементів перебувають у межах 10^{-27} - 10^{-25} кг, а їхні відносні маси - у межах 1 - 260.

Відносну молекулярну масу речовини M_r або (μ_r) визначають відношенням маси молекули ($m_{\text{мол}}$) до 1 а.о.м.:

$$M_r = \frac{m_{\text{мол}}}{1 \text{ а.о.м.}} = \frac{m_{\text{мол}}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \quad (1.2)$$

M_r - *величина безрозмірна*.

Кількість речовини. Генеральна конференція з мір і ваг 1971 року прийняла цьому основну одиницю Міжнародної системи одиниць (СІ) - *одиницю кількості речовини - моль*, яку позначають грецькою літерою ν . **Моль** визначає *кількість речовини, яка містить стільки структурних елементів, скільки атомів є в ізотопі вуглецю ${}^6_{12}\text{C}$ масою 0,012 кг*. Застосовуючи моль, структурні елементи мають бути специфіковані, оскільки потрібно знати їхню молярну масу. Такими частинками можуть бути *атоми, молекули, йони*. Кількість структурних елементів в одному молі позначають символом N_A і називають *сталю Авогадро, на честь італійського фізика і хіміка Амадео Авогадро (1776 - 1856)*. Оскільки стала N_A визначає кількість частинок у речовині, кількість якої становить 1 моль, її розмірністю є моль^{-1} .

Стала Авогадро: В одному молі різних речовин міститься одне і те ж число молекул $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Значення сталої Авогадро дає нам уявлення про масштаби мікросвіту; дозволяє встановити наскільки є дрібною структура речовини, яку

встановлює МКТ. Знаючи число Авогадро можемо підрахувати розміри молекул та їх абсолютні маси. Наприклад, візьмемо 1 см^3 води; його маса 1 г ; це $1/18$ моля води; це $6,023 \cdot 10^{23}/18 = 3,34 \cdot 10^{22}$ молекул води. Тобто на долю однієї молекули рідкої води припадає об'єм $1/3,34 \cdot 10^{22} = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Вважаючи, що молекули знаходяться близько одна до одної, знаходимо, що лінійні розміри молекули води є величини порядку

$$r^3 = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3, \text{ а } r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Лінійні розміри інших атомів та молекул – це теж величини порядку 10^{-8} см . Щоб ще більш конкретно уявити собі розміри атомів та молекул наведемо такий приклад:

- якщо всю кількість атомів, які входять до складу 1 см^3 міді, розмістити у одну лінію, то утвориться ланцюг довжиною 14 мільярдів кілометрів, що у 90 разів перевищує відстань від Землі до Сонця.

Стала Авогадро - це одна з фундаментальних фізичних сталей, до яких належать гравітаційна стала, швидкість світла у вакуумі, стала Планка, атомна одиниця маси тощо. Вона, як і молярна газова стала R та стала Фарадея F , належить до молярних сталей.

Молярна маса. Масу одного моля речовини називають молярною масою і позначають літерою μ . Молярна маса — це фізична величина, яку визначають відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає.

$$\mu = \frac{m}{\nu} \quad (1.3)$$

Одиницею вимірювання μ у СІ є кг/моль .

Знаючи молярну масу та сталу Авогадро можна знайти масу однієї молекули m_0 :

$$m_0 = \mu/N_A. \quad (1.4)$$

Наприклад, маса однієї молекули води (водяної пари) приблизно становить:

$$m_0 = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Чисельне значення молярної маси дорівнює чисельному значенню відносної молекулярної маси, помноженому на 10^{-3} .

Об'єм одного моля речовини називають **молярним** (мольним) об'ємом (V_μ) і визначають за формулою:

$$V_\mu = \frac{m}{\rho} \quad (1.5)$$

$\rho = \frac{m}{V}$ - густина речовини.

Концентрація молекул – це кількість частинок в одиниці об'єму.

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_A \rho}{\mu} \quad (1.6)$$

Вираз універсальний, оскільки він дає змогу визначити концентрацію молекул у будь-якій конденсованій речовині (рідині чи твердому тілі) і газі за відомими молярною масою та густиною. Для більшості конденсованих систем концентрація становить $n = 10^{22} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Закон Авогадро: Молі будь-яких газів при однакових температурі та тиску займають однакові об'єми.

Параметри газів при нормальних умовах:

$$P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.} = 10^5 \text{ Па};$$

$$V_{0\mu} = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

$$T_0 = 273,16 \text{ К.}$$

Кількість молів речовини визначають за формулою:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_\mu} = \frac{N}{N_A} \quad (1.7)$$

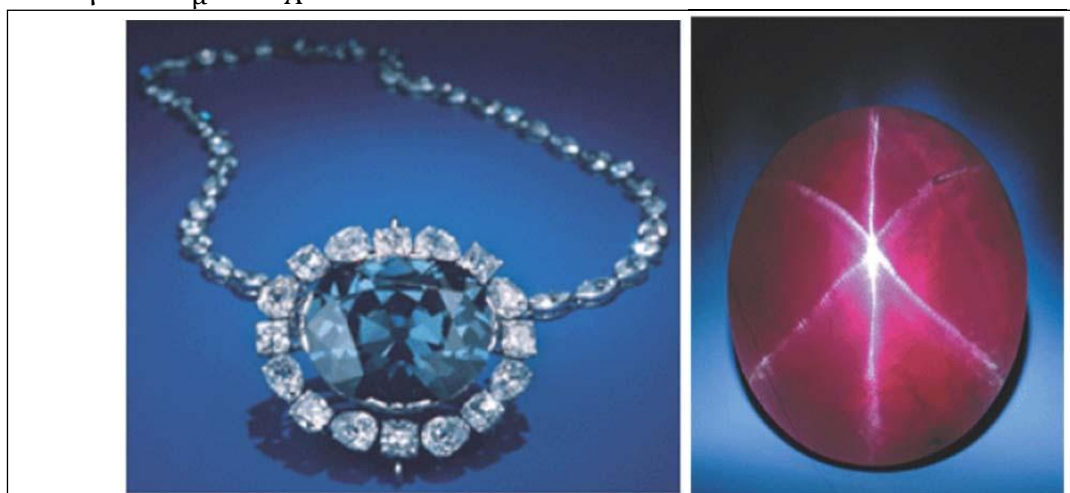


Рис. 1.2. (a) The Hope diamond surrounded by 16 smaller diamonds.
(b) The Rosser Reeves ruby

*Вчимо фізику англійською.
Вчимо англійську з фізикою!*



Example 1

The Hope Diamond and the Rosser Reeves Ruby

Figure 1.2 a shows the Hope diamond (44,5 carats), which is almost pure carbon. Figure 1.2 b shows the Rosser Reeves ruby (138 carats), which is primarily aluminum oxide (Al_2O_3). One carat is equivalent to a mass of 0,200 g. Determine (a) the number of carbon atoms in the diamond and (b) the number of Al_2O_3 molecules in the ruby.

Reasoning

The number N of atoms (or molecules) in a sample is the number of moles ν times the number of atoms per mole N_A (Avogadro's number); $N = \nu N_A$. We can determine the number of moles by dividing the mass of the sample m by the mass per mole of the substance.

Solution

(a) The Hope diamond's mass is

$$m = (44.5 \text{ carats}) (0,200 \text{ g}) / (1 \text{ carat}) = 8,90 \text{ g}.$$

Since the average atomic mass of naturally occurring carbon is 12,011 u (see the periodic table on the inside of the back cover), the mass per mole of this substance is 12,011 g/mol. The number of moles of carbon in the Hope diamond is

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{8,90 \text{ g}}{12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,741 \text{ mol}$$

The number of carbon atoms in the Hope diamond is

$$N = \nu N_A = 0,741 \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ atoms/mol} \\ = 4,46 \cdot 10^{23} \text{ atoms}$$

(b) The mass of the Rosser Reeves ruby is

$$m = (138 \text{ carats}) (0,200 \text{ g}) / (1 \text{ carat}) = 27,6 \text{ g}.$$

The molecular mass of an aluminum oxide molecule (Al_2O_3) is the sum of the atomic masses of its atoms, which are 26,9815 u for aluminum and 15,9994 u for oxygen (see the periodic table on the inside of the back cover):

$$\text{Molecular mass} = \frac{2(26,9815 \text{ u})}{\text{Mass of 2 aluminum atoms}} + \frac{3(15,9994 \text{ u})}{\text{Mass of 3 oxygen atoms}} = 101,9612 \text{ u}$$

Thus, the mass per mole of Al_2O_3 is 101,9612 g/mol. Calculations like those in part (a) reveal that the Rosser Reeves ruby contains 0,271 mol or $1,63 \cdot 10^{23}$ molecules of Al_2O_3 .



!!! Перевір своє розуміння **Check Your Understanding 1**

A gas mixture contains equal masses of the monatomic gases argon (atomic mass = 39,948 u) and neon (atomic mass = 20,179 u). They are the only gases in the mixture. Of the total number of atoms, what percentage is neon?

1.5. Температура

Температура - одне зі складних фізичних понять, до встановлення якого можна підходити з різних поглядів. У перекладі з латині слово “temperatura” це – 1) правильне співвідношення, співрозмірність або 2) нормальний стан. Початковий (медичний) зміст цього слова був саме таким: належне змішування різних лікарських елементів для повернення організму у нормальний стан. А тому термін використовувався лише у медицині та стосувався виключно складу ліків. До теплових явищ його почали застосовувати лише із середини XVIII ст. Феноменологічно температура вводиться через поняття термодинамічної рівноваги. Із погляду статистичної фізики, зміст твердження про термодинамічну рівновагу полягає в тому, що для будь-якої ізольованої макроскопічної системи існує такий єдиний найбільш імовірний стан, який створюється безперервно рухомими частинками, коли протікають процеси лише на молекулярному рівні (динамічна рівновага), а всі макроскопічні процеси припиняються. Якщо дві рівноважні системи привести в тепловий контакт, то внаслідок теплообміну (обміну енергією) вони набувають іншого рівноважного стану. Отже, стан термодинамічної рівноваги системи визначається не лише її зовнішніми параметрами, а й певною величиною T (температурою), яка характеризує її внутрішній стан. Із двох контактувальних систем температура буде більшою в тій, від якої теплота переходить до іншої.

Температура – це фізична величина, яка характеризує ступінь нагрітості тіла.

Вона виражає стан руху молекул рівноважної системи й має однакове значення для всіх частин даної системи, незалежно від числа частинок у ній, і визначається зовнішніми параметрами. Температура - один із параметрів стану макросистеми.

Процес переходу тепла від одного тіла до іншого засвідчує залежність температури тіл від їхньої внутрішньої енергії. Згідно з молекулярно-кінетичною теорією, усі тіла складаються з молекул, які перебувають у тепловому русі. Залежність між середньою кінетичною енергією поступального руху молекул і кількістю переданого тілу тепла для ідеальних газів можна записати у вигляді

$$E = \frac{3}{2} kT \quad (1.8)$$

де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура тіла.

Для реальних газів, рідин і твердих тіл ця залежність складніша.

Отже, температура – умовна статистична величина, яка прямо пропорційна середній кінетичній енергії молекул тіла. Звідси випливає, що вимірювання температури має зміст лише за наявності великої кількості молекул. Поняття температури однієї молекули не має змісту, оскільки кінетична енергія окремих молекул тіла може значно відрізнятись від їхньої середньої кінетичної енергії.

Із розподілу Максвелла молекул за швидкостями випливає, що температура характеризує "ширину" розподілу молекул за швидкостями або енергіями, величину природного розкиду кінетичної енергії молекул біля її середнього значення.

Отже, температура як параметр визначає статистику поступального руху молекул.

Ураховуючи формулу (1.8), природно вважати, що *середня кінетична енергія молекул є кількісною мірою температури*. За такого визначення температури вона має, очевидно, вимірюватися в одиницях енергії. Однак на практиці користуватися такою одиницею температури через різні причини незручно. У фізиці, зазвичай, користуються градусом, котрий визначається як одна сота частина різниці показів термометра, уміщеного в пару киплячої води і в танучий лід (градус Цельсія). Множник k (стала Больцмана) у формулі (1.8) визначає співвідношення між Джоулем і Кельвіном (градусом).

Якщо брати за основу визначення, що *температура пропорційна середній кінетичній енергії частинок* (кінетична енергія не може бути від'ємною), то від'ємна абсолютна температура не має фізичного змісту. Однак якщо скористатися більш загальним поняттям про температуру як величину, котра визначає розподіл частинок за енергіями, то ми прийдемо формально до можливості існування абсолютних від'ємних температур.

Із розподілу Больцмана $n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$ випливає, що $\frac{n}{n_0}$ – це частка частинок, які перебувають у стані з енергією U . Прологарифмувавши рівність, дістанемо

$$T = -\frac{U}{k \ln \frac{n}{n_0}} \quad (1.9)$$

Із виразу (1.9) випливає, що за $n > n_0$, T може набувати від'ємних значень.

Цілком природно, що в стані рівноваги системи всі температури переходів однакові й дорівнюють дійсній температурі даної речовини загалом. Якщо ж яким-небудь способом термодинамічна рівновага порушується, то температура переходу буде відрізнятися від дійсної температури речовини. Оскільки за термодинамічної рівноваги $n < n_0$, $\ln \frac{n}{n_0} < 0$, то температура буде додатною. Якщо ж яким-небудь методом зрівняти $n = n_0$, то температура дорівнюватиме нескінченності ($T = \pm\infty$), а за інверсної заселеності ($n > n_0$) температура стає від'ємною. Поняття від'ємна температура означає нерівноважний стан системи. Відзначимо, що температура макроскопічного тіла як цілого може бути лише додатною величиною.

Тобто якщо в основу визначення температури покласти розподіл Больцмана, то стан системи, коли на нижньому рівні міститься більше частинок, ніж на верхньому, буде описуватися додатною, а в іншому разі - від'ємною температурою. Відповідно до такого визначення температури, наприклад, усі частинки в дворівневій системі містяться на другому нижньому енергетичному рівні, то їй відповідає температура переходу $T = +0K$; якщо ж усі частинки містяться на верхньому енергетичному рівні (повна інверсія системи), то $T = -0K$. Стан системи, коли верхній і нижній рівні заселені однаково, відповідає $T = \pm\infty K$. Схематично це показано на рис. 1.3.

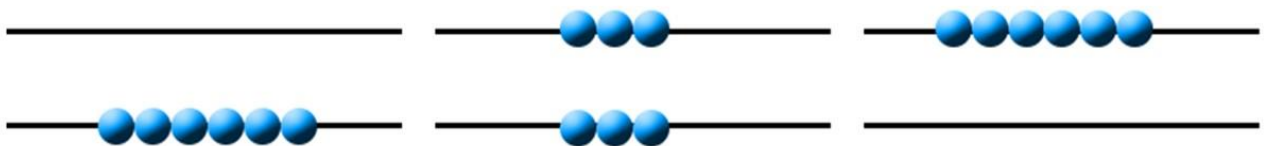


Рис. 1.3. Енергетичні рівні системи

Графік залежності $\frac{n}{n_0}$ від температури показано на рис. 1.4.

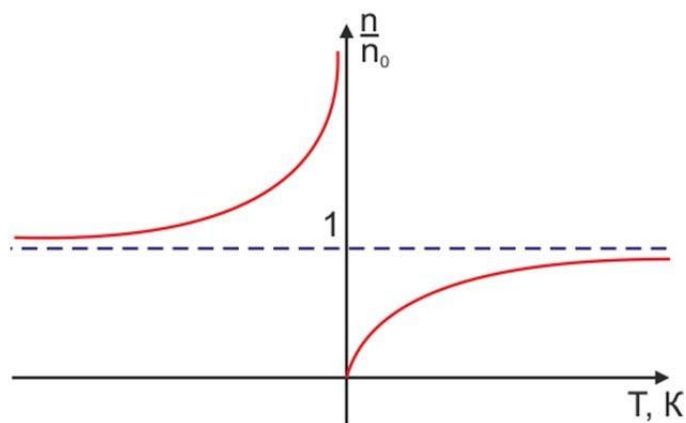


Рис.1.4. Залежність $\frac{n}{n_0}$ від температури

Із графіка видно, що повна інверсія виникає за наближення температури переходу до нуля зі сторони від'ємних температур, а повне звільнення верхніх рівнів відбувається при $T \rightarrow 0$ K зі сторони позитивних температур.

Порушення теплової рівноваги до стану системи з від'ємною температурою видавалося настільки неймовірним, що до 1940-х років не було навіть спроб отримати інверсні стани.

Фізичного змісту від'ємна температура не має. Це тільки спосіб описати інверсний стан речовини, який реалізується в робочому тілі будь-якого квантового генератора.

1.6. Вимірювання температури

Виміряти температуру будь-якого тіла безпосередньо неможливо, оскільки в природі не існує еталона одиниці цієї величини. Її визначають за зміною будь-якої фізичної величини, котра характеризує речовину й однозначно змінюється з температурою.

Властивості речовини, які можна використовувати для вимірювання температури, називають *термометричними*. До них належать об'єм, густина, довжина, електричний опір, термоелектрорушійна сила й інтенсивність випромінювання. Термометрична речовина під час контакту з нагрітим тілом через певний час набуває щодо нього теплової рівноваги. Такий метод вимірювання дає не абсолютні значення температури нагрітого тіла, а різницю відносно початкової температури робочої речовини, умовно прийнятої за нуль.

Першим приладом, за допомогою якого вимірювали температуру, був водяний термометр (термоскоп) Г. Галілея, (рис.1.5) створений наприкінці XVI століття. Це скляна куля, заповнена повітрям. Вона

закривалася водяним стовпом, висота якого залежала від тиску повітря в кулі й в атмосфері, тому про точність вимірювань такого термометра говорити немає сенсу.



Рис.1.5. Термоскоп Галілея

Згодом у Тоскані вдосконалили виготовлення термометрів: трубки термометрів заповнювали спиртом й запаювали. Точність вимірювання - один градус.

Реперні точки відліку на нинішній шкалі температур увів 1702 року французький фізик Г. Амонтон. Одна реперна точка відповідала кипінню води (щоправда, Амонтон не знав, що ця точка залежить від тиску), а друга відповідала сьгоднішньому поняттю *абсолютного нуля*.

Перший сучасний термометр виготовив 1724 року Д. Фаренгейт, голландський складув. Найнижча температура - це найнижча температура суворої зими 1709 року, яку він зімітував сумішшю льоду, кухонної солі й нашатиру. Другу точку отримав, занурюючи термометр у суміш льоду та води. Проміжок між точками Фаренгейт розділив на 32 частини. Отже, лід плавиться при $32^{\circ}F$ за Фаренгейтом. Пізніше він увів ще одну реперну точку - точку кипіння води, яка дорівнювала $212^{\circ}F$ в його системі нанесення шкали. Така шкала збереглася й донині в Англії та США.

У Франції використовують шкалу А. Реомюра (1740), побудовану на точках замерзання та кипіння води. Робочими тілами були вода, спирт і, нарешті, ртуть. Учений вибрав як реперну точку температуру танення льоду, а одиницею температури градуса - таке збільшення температури, за якого спирт розширюється на 0,001 свого попереднього об'єму, при цьому отримавши температуру кипіння води $80^{\circ}R$.

Шведський астроном і фізик А. Цельсій 1742 року запропонував нову шкалу температур, яка сьогодні широко використовується на

практиці. У ній було взято дві реперні точки - точка замерзання води (100 °C) й точка кипіння води (0 °C). Така «перевернута» шкала не прижилася, і її знов «перевернули». У такому вигляді вона існує й нині. Одна сота інтервалу між точкою замерзання води (0 °C) та точкою її кипіння (100 °C) була прийнята за 1 °C.

Термодинамічну шкалу температур запропонував англійський фізик У. Томсон (лорд Кельвін) 1848 року. Вона починається з абсолютного нуля, за якого тиск ідеального газу за постійного об'єму дорівнює нулю.

Якщо відома температура тіла за шкалою Цельсія, то можна визначити температуру за шкалою Кельвіна:

$$T = 273,15 + t(Н) \quad (1.10)$$

1968 року на XIII Генеральній конференції з мір і ваг прийнято новий принцип побудови термодинамічної шкали температур на основі однієї реперної точки - це температура, за якої існують у рівновазі всі три фази води: пара-вода-лід (потрійна точки води). Цьому стану відповідає температура 273,16 K, або 0,01 °C.

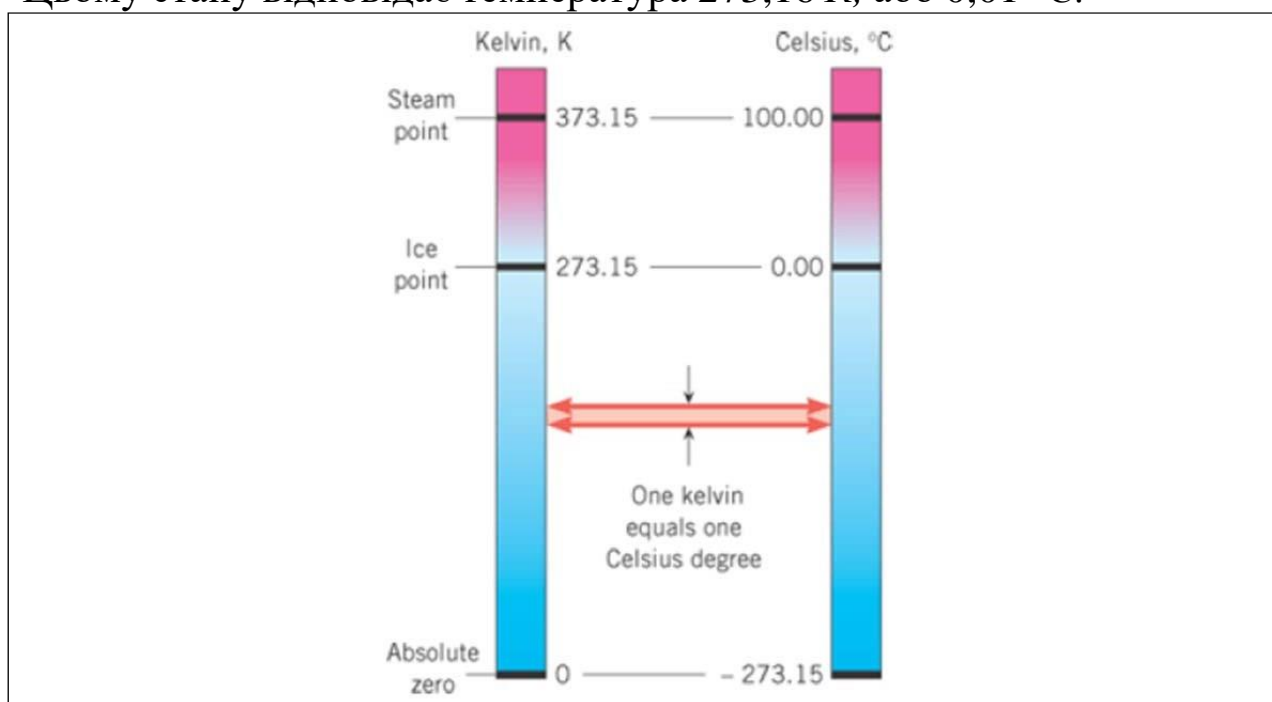


Рис. 1.6. Зв'язок між температурними шкалами Кельвіна та Цельсія

Відтворюючи МПТШ 68, крім реперних точок (потрійна точка води й точка кипіння води), застосовують такі вторинні реперні точки, як температурні рівноваги між твердою та рідкою фазами олова, свинцю тощо. Ця шкала прийнята для обов'язкового градування всіх приладів, призначених для вимірювання температури.

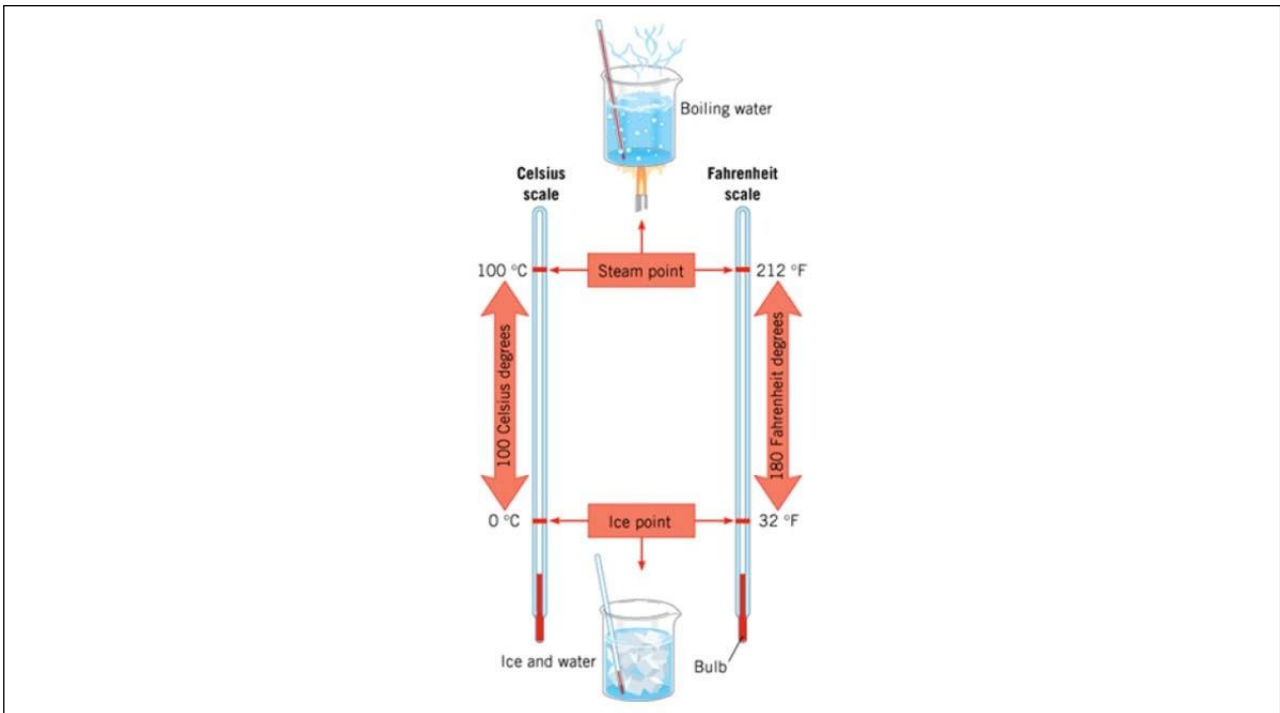


Рис. 1.7. Зв'язок між температурними шкалами Цельсія та Фаренгейта

Зв'язок між шкалами, які застосовуються у світовій практиці, крім МПТШ68, установлюють такі формули:

$$T(F) = 32^{\circ} + 1,8t(C), \quad t(R) = 0,8 t(C) \quad (1.11)$$

Тобто результати вимірювань домовляються узгоджувати. Як еталон застосовують газовий термометр (рис. 1.8) із шкалою Цельсія. Слід пам'ятати, при цьому мають справу з приладом обмеженої дії, який працює в діапазоні середніх температур (від 0 до 100 °С), поки газ зберігає свої ідеальні властивості. При низьких температурах (-270 °С), коли газ конденсується у рідину, чи при високих (1000 °С), коли він іонізується – газовий термометр не може бути використаним.

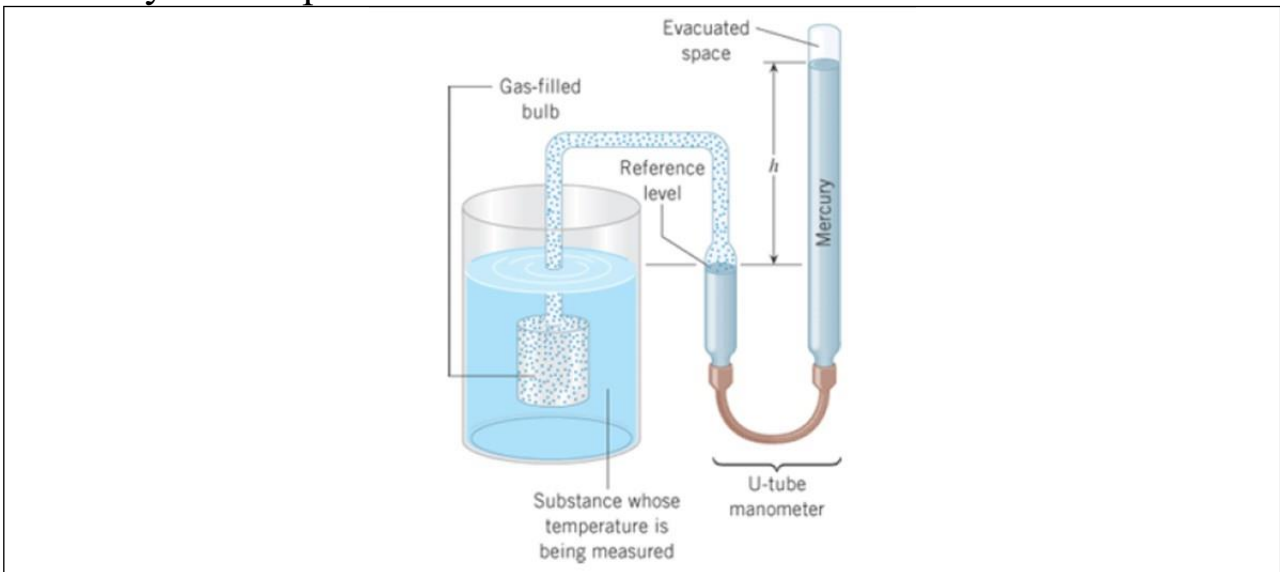


Рис.1.8. Газовий термометр

Зв'язки між температурами за різними шкалами можна подати також у вигляді табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Точки плавлення льоду та кипіння води у різних температурних шкалах

Шкали	Точка плавлення льоду	Точка кипіння води
Цельсія	$0^{\circ}C$	$100^{\circ}C$
Реомюра	$0^{\circ}R$	$80^{\circ}R$
Фаренгейта	$32^{\circ}F$	$212^{\circ}F$
Кельвіна	$273 K$	$373 K$

На практиці для вимірювання температури часто користуються скляними рідинними термометрами. Їхня дія ґрунтується на зміні об'єму термометричної речовини з температурою. Для автоматичного регулювання температури використовують контактні ртутні термометри.

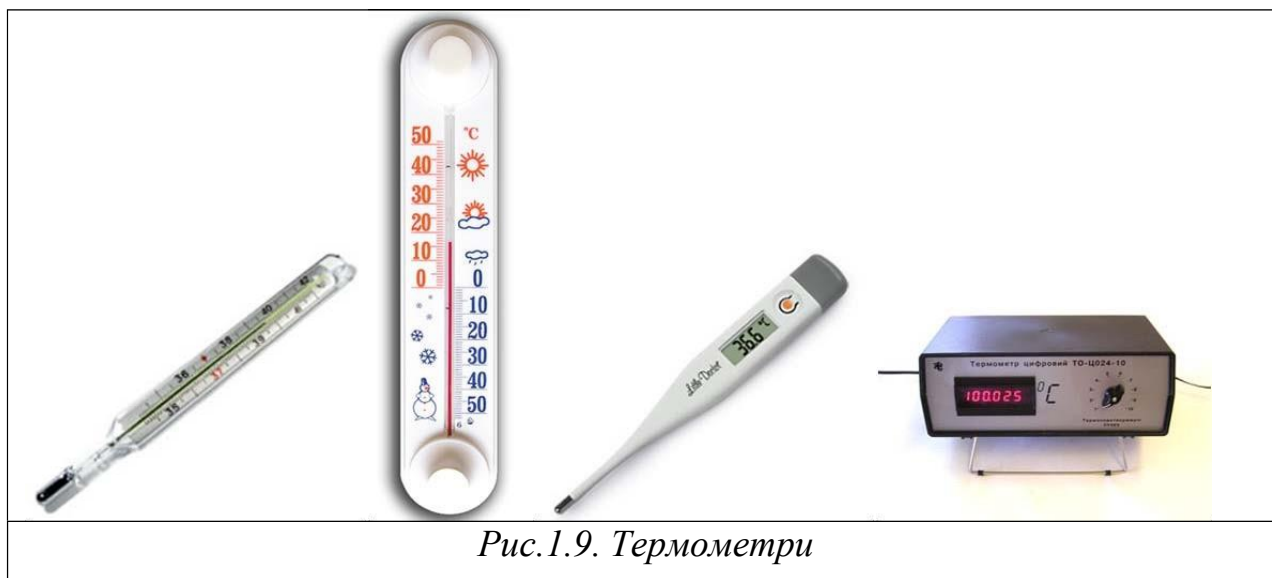


Рис.1.9. Термометри

Принцип роботи дилатометричних термометрів полягає у відносному видовженні під впливом температури двох твердих тіл, які мають різні температурні коефіцієнти лінійного розширення. Їх використовують як чутливі елементи в системах автоматичного регулювання (біметалеві термометри).

Конструкція та принцип дії манометричних термометрів ґрунтується на залежності тиску рідини, газу чи пари з рідиною, які містяться у замкнутому об'ємі від температури. Манометричні термометри, залежно від наповнювача термосистеми, поділяють на три типи: газові, конденсаційні (хромель) та рідинні.

Описані вище термометри не дають змоги проводити дистанційні вимірювання, мають малий інтервал вимірювань, недовговічні тощо. Цих недоліків позбавлені електричні методи вимірювання температури. До приладів цієї групи належать термоперетворювачі опору, термоелектричні перетворювачі (термопари). Принцип роботи термоперетворювачів опору ґрунтуються на зміні електричного опору металів, електролітів і напівпровідників залежно від температури. Найбільш придатним матеріалом для теплочутливого термометра опору є платина (в інтервалі $-200 \dots +650^{\circ}\text{C}$) і мідь ($-50 \dots +180^{\circ}\text{C}$). Широко застосовуються в автоматичних системах і контрольно-вимірювальній техніці терморезистори – напівпровідникові термоперетворювачі опору. На відміну від металевих резисторів терморезистори мають від’ємний температурний коефіцієнт, тобто під час нагрівання зменшують опір.

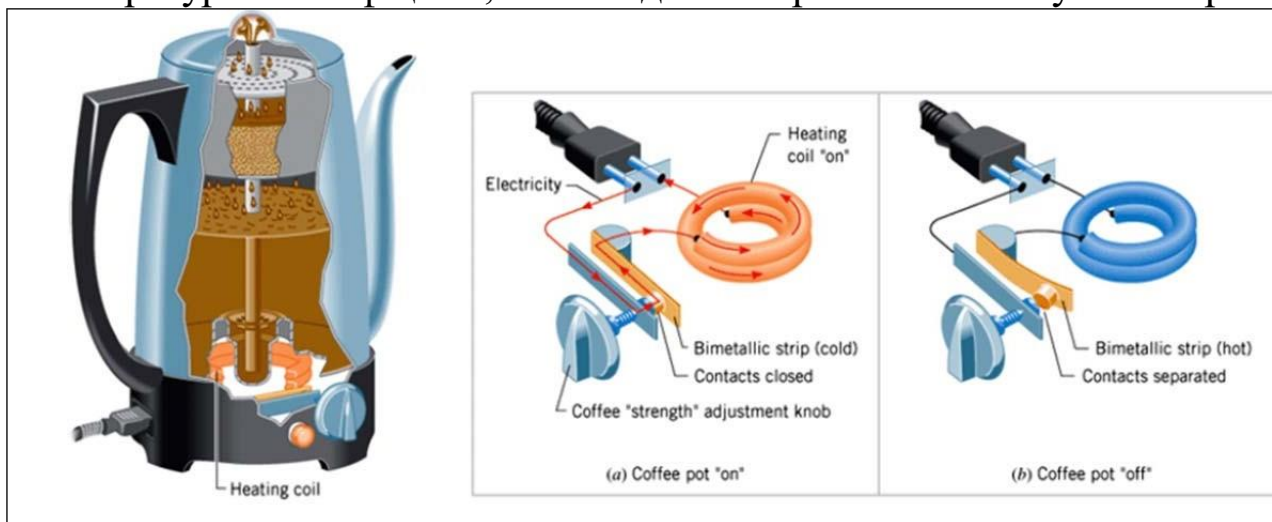


Рис. 1.10 Біметалева пластина управління чайником (а) пластини прямі, контакт замкнений “on”; (б) пластини зігнуті, контакт розімкнутий “off”

Термоелектричний метод вимірювання температури ґрунтується на ефекті Т. Зеебека. Диференціальна термопара складається з провідників двох різних металів і двох спаїв між ними. Один зі спаїв поміщається в середовище з вимірюваною температурою, другий перебуває при сталій відомій температурі, наприклад, міститься в посудині з танучим льодом. Зазвичай, вимірюється різниця потенціалів, тобто термоелектрорушійна сила між розімкнутими кінцями провідників. Найбільш поширеними матеріалами є платина, платино-іридій, хромель, алюмель, копель, а для вимірювання в лабораторних умовах – мідь, залізо, константан.

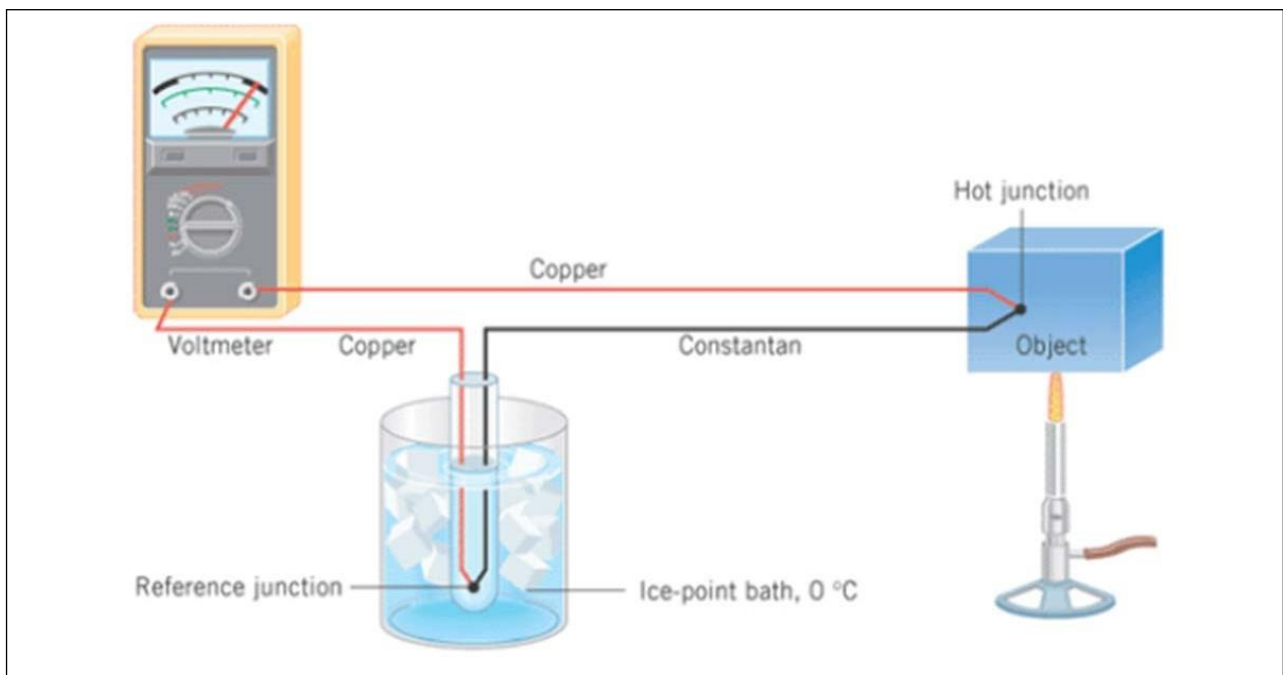


Рис. 1.11 Мідь-константанова термопара

Досить високі температури (тисячі градусів і вище) вимірюють за допомогою пірометрів – приладів, дія яких ґрунтується на тепловому випромінюванні в оптичному діапазоні спектра.

Джерело електромагнітного випромінювання може характеризуватися ще й так званою ефективною температурою, котра як і температура переходу, не має фізичного змісту, але зручна для опису інтенсивності та спектрального складу теплових джерел. Річ у тім, що інтенсивність випромінювання абсолютно чорного тіла та його спектральний склад добре описуються формулою Планка, де єдиним параметром, від якого залежить інтенсивність та спектральний склад випромінювання, є температура.

Для використання температури як параметра для джерела, котре не є абсолютно чорним тілом, вводиться поняття *ефективної температури*. Ефективною температурою даного джерела є температура, яку повинні мати абсолютно чорне тіло і дане тіло, коли їх спектральні густини випромінювання в заданому інтервалі частот є однакові.

Часто користуються поняттям *яскравісної температури*, під якою розуміють таку температуру абсолютно чорного тіла, при якій його випромінювальна здатність («яскравість») дорівнює випромінювальній здатності даного джерела на відповідній довжині хвилі.

*Вчимо фізику англійською.
Вчимо англійську з фізикою!*



Example 2.

Converting from a Fahrenheit to a Celsius Temperature

A healthy person has an oral temperature of 98.6 °F. What would this reading be on the Celsius scale?

Reasoning and Solution

A temperature of 98.6 °F is 66.6 Fahrenheit degrees above the ice point of 32.0 °F. Since 1°C = $\frac{9}{5}$ °F, the difference of 66.6 F° is equivalent to

$$66,6 \text{ F} \frac{1^{\circ}\text{C}}{9/5^{\circ}\text{F}} = 37,0 \text{ C}$$

Thus, the person's temperature is 37.0 Celsius degrees above the ice point. Adding 37.0 Celsius degrees to the ice point of 0 °C on the Celsius scale gives a Celsius temperature of 37.0 °C.



Example 3.

Converting from a Celsius to a Fahrenheit Temperature

A time and temperature sign on a bank indicates that the outdoor temperature is -20.0 °C. Find the corresponding temperature on the Fahrenheit scale.

Reasoning and Solution

The temperature of -20.0 °C is 20.0 Celsius degrees *below* the ice point of 0°C. This number of Celsius degrees corresponds to

$$20^{\circ}\text{C} \frac{9/5^{\circ}\text{F}}{1^{\circ}\text{C}} = 36^{\circ}\text{F}$$

The temperature, then, is 36.0 Fahrenheit degrees below the ice point. Subtracting 36.0 Fahrenheit degrees from the ice point of 32.0 °F on the Fahrenheit scale gives a Fahrenheit temperature of — 4.0 °F.



Reasoning Strategy

Converting Between Different Temperature Scales

1. Determine the magnitude of the difference between the stated temperature and the ice point on the initial scale.
2. Convert this number of degrees from one scale to the other scale by using the fact that

$$1^{\circ}\text{C} = \frac{9}{5}^{\circ}\text{F}.$$

3. Add or subtract the number of degrees on the new scale to or from the ice point on the new scale.

!!! Перевір своє розуміння

Check Your Understanding 2

On a new temperature scale the steam point is 348°X , and the ice point is 112°X . What is the temperature on this scale that corresponds to 28.0°C ?

1.7. Модель ідеального газу. Газові закони

Гази мають ту властивість, що цілком заповнюють всю посудину, у якій знаходяться, здійснюючи тиск на стінки посудини.

Ідеальним газом будемо називати газ, який задовольняє наступні умови:

1. *Власний об'єм молекул газу набагато менший в порівнянні з об'ємом посудини.*
2. *Молекули газу не взаємодіють між собою.*
3. *Зіткнення між молекулами газу та зі стінками посудини абсолютно пружні.*

Ця модель може використовуватись і для реального газу, оскільки при умовах близьких до нормальних, а також при низьких тисках і високих температурах вони наближені за своїми властивостями до ідеального газу.

Деяка кількість газу характеризується наступними величинами: 1) масою m , 2) об'ємом V , 3) тиском P , 4) температурою T . Всі вони залежать одна від одної; при зміні однієї змінюються всі інші. Формула, яка пов'язує всі ці величини називається *рівнянням стану*.

Перш ніж дати вираз загального рівняння стану газу наведемо більш прості емпіричні закономірності, які відносяться до випадку коли дві з характеристик є сталими. За довго до появи МКТ дослідним шляхом були сформульовані закони, які встановлюють поведінку ідеальних газів – газові закони.

Закон Бойля – Маріотта: *Для даної маси газу при сталій температурі добуток тиску на об'єм є величина стала.*

$$m — \text{const}; \quad T — \text{const};$$

$$PV — \text{const}$$

$$\boxed{P_1V_1 = P_2V_2} \quad (1.12)$$

Процес називається **ізотермічним**, а криві – **ізотермами**.

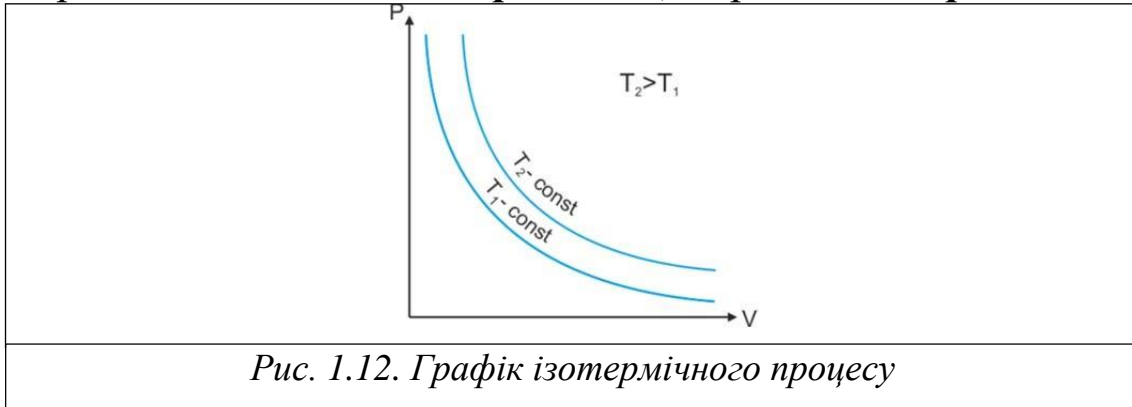


Рис. 1.12. Графік ізотермічного процесу

Закон Гей - Люссака: Для даної маси газу при сталому тиску, об'єм прямо пропорційний до температури.

$$m — \text{const}; \quad P — \text{const};$$

$$\boxed{V = V_0 \alpha T} \quad (1.13)$$

α – термічний коефіцієнт тиску; $\alpha = \frac{1}{273}$

V_0 – об'єм при 273 К

$V_2 > V_1$, щоб виконувалась умова (1.12) потрібно, щоб $P_1 > P_2$.

Прямі називаються **ізобарами**, а процес – **ізобарний**.

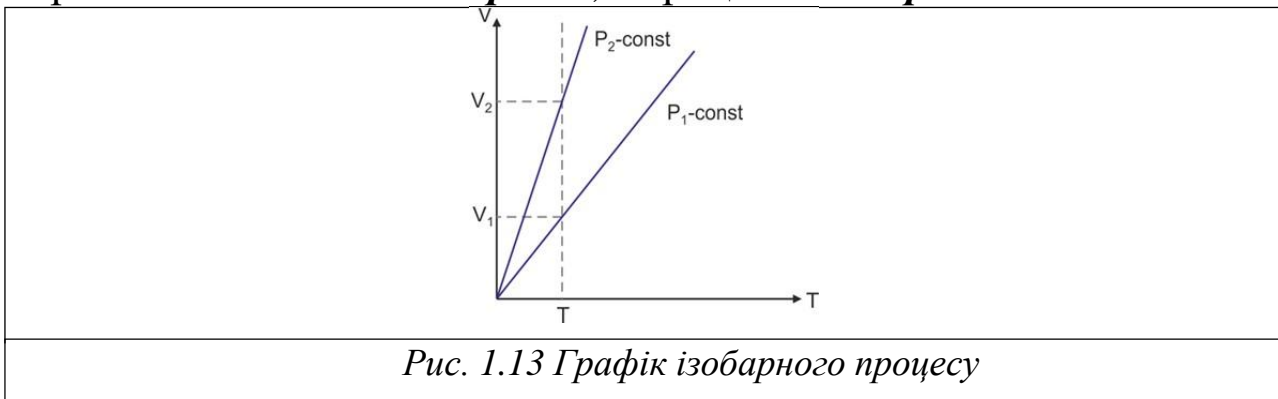


Рис. 1.13 Графік ізобарного процесу

Закон Шарля: Для сталої маси газу при сталому об'ємі тиск прямо пропорційний до температури.

$$m — \text{const}; \quad V — \text{const}; \quad P = P_0 \alpha T; \quad (1.14)$$

P_0 – тиск при 273 К

Процес називається **ізохорним**, а прямі – **ізохорами**.

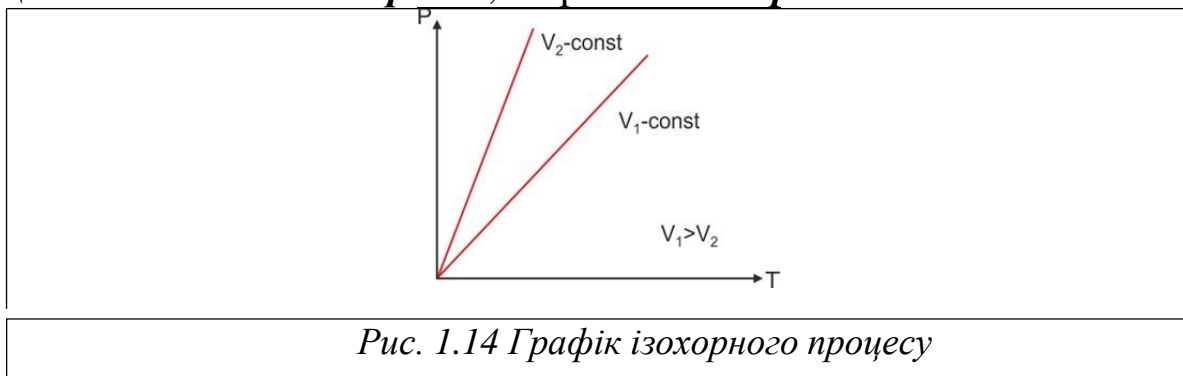


Рис. 1.14 Графік ізохорного процесу

1.8. Рівняння стану газу. Рівняння Менделєєва - Клапейрона

Рівняння стану газу виражає закон, при якому змінюються всі три параметри газу.

Нехай маємо газ, що характеризується параметрами P_1, V_1, T_1 в деякому першому стані. Переведемо його в інший стан, який характеризується параметрами P_2, V_2, T_2 . Щоб знайти зв'язок між параметрами, скористуємось уявним проміжним станом, який має параметри P', V_1, T_2 . Розглянемо перехід з першого стану в проміжний:

$$\begin{aligned}
 P_1 &= P_0 \alpha T_1 \\
 P' &= P_0 \alpha T_2 \\
 \frac{P'}{P_1} &= \frac{T_2}{T_1}; \quad P' = P_1 \frac{T_2}{T_1}; \quad (*)
 \end{aligned}$$

Розглянемо перехід з проміжного стану в другий. Процес ізотермічний, отже, з формули (1.12):

$$P'V_1 = P_2V_2$$

Підставимо (*) у P' :

$$\begin{aligned}
 P_1 V_1 \frac{T_2}{T_1} &= P_2 V_2 \\
 \boxed{\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}} & \quad (1.15)
 \end{aligned}$$

(1.15) – *рівняння стану газу*.

З цього рівняння можна отримати рівняння для ізопроесів:

- 1) $T_1 = T_2 \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$; ізотермічний процес;
- 2) $P_1 = P_2 \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$; ізобарний процес;
- 3) $V_1 = V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$; ізохорний процес.

У більш загальному вигляді формула (1.15) має вигляд:

$$\boxed{\frac{pV}{T} = \text{const}} \quad (1.16)$$

При нормальних умовах:

$$\boxed{\frac{P_0 V_{0m}}{T_0} = R} \text{ – універсальна газова стала.}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Для одного моля рівняння має вигляд:

$$PV_\mu = RT \quad (1.17)$$

Кількість молів:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_\mu} = \frac{N}{N_A} \quad (1.18)$$

μ – молярна маса;

m – загальна маса;

N – загальна кількість частинок.

Підставимо (1.18) у (1.17):

$$PV = \frac{mRT}{\mu} \quad (1.19)$$

(1.19) – рівняння Менделєєва - Клапейрона для довільної маси газу.

1.9. Основне рівняння МКТ і його наслідки

Виберемо кубик газу стороною l . Позначимо Q – кількість молекул в цьому кубі.

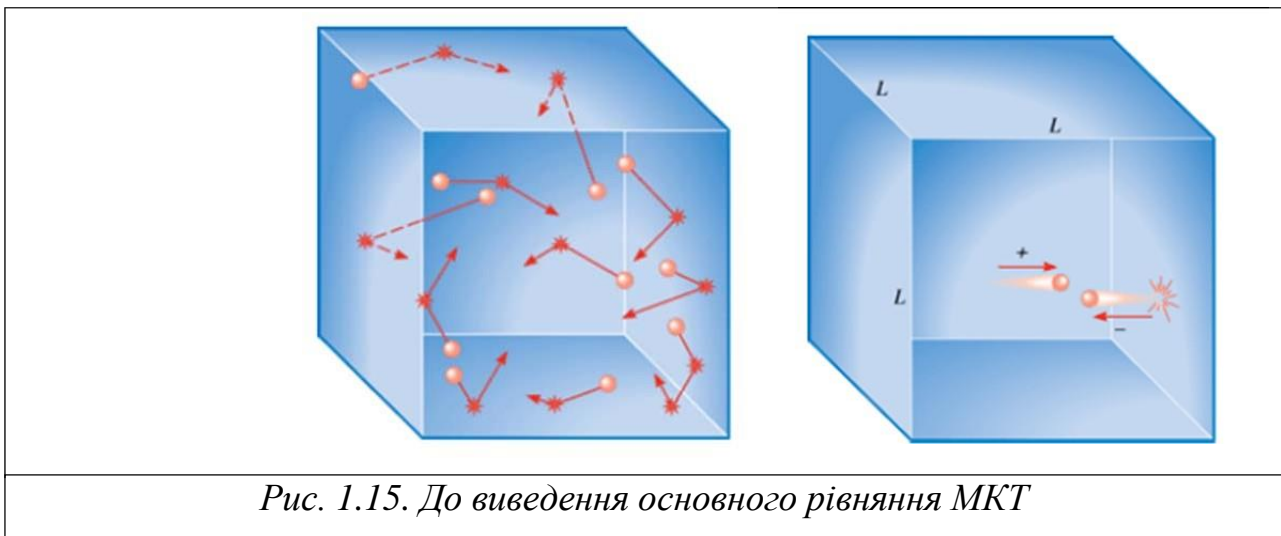


Рис. 1.15. До виведення основного рівняння МКТ

Оскільки всі напрямки в просторі є рівноймовірними, а простір трьохмірний, то будемо вважати, що $\frac{1}{3}$ від всіх молекул рухається вздовж осі y , $\frac{1}{3}$ вздовж осі x , $\frac{1}{3}$ вздовж осі z . $q = \frac{Q}{3}$.

Позначимо m_0 – маса однієї молекули, v_1 – швидкість руху молекули, тоді сила з якою молекула діє на стінку посудини буде дорівнювати:

$$f_1 = \frac{dk_1}{dt} \text{ – другий закон Ньютона.}$$

$$dk_1 = m_0 v_1 - (-m_0 v_1) = 2m_0 v_1$$

Молекула взаємодіє зі стінкою лише під час удару. Між двома послідовними ударами молекули об одну і ту ж стінку, молекула проходить шлях $2l$, за деякий час $\Delta t = \frac{2l}{v_1}$.

Тоді середня сила з якою вибрана молекула діє на стінку посудини протягом часу Δt буде визначатись формулою:

$$f_1 = \frac{2m_0 v_1 v_1}{2l} = \frac{m_0 v_1^2}{l}$$

Тоді загальна сила з якою діє $q = \frac{Q}{3}$ молекул на дану стінку:

$$F = f_1 + f_2 + \dots + f_q = \frac{m_0}{3} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_q^2) \cdot \frac{q}{q} = \frac{m_0 q}{3} \cdot \frac{v^2}{c}$$

Помножили на $\frac{q}{q}$ та врахували, що $\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_q^2}{q} = v_c^2$ і

$$A \text{ тиск } P = E = \frac{1}{3} m_0 \frac{Q}{V} v^2; \quad Q = n. \quad \text{Тоді } P = \frac{1}{3} m_0 n v^2 \quad (1.20)$$

(1.20) – основне рівняння МКТ.

Це рівняння пов'язує макропараметр тиск з мікропараметрами газу: масою молекули, концентрацією і середньою квадратичною швидкістю.

Наслідки:

Помножимо і поділимо рівняння (1.20) на 2

$$P = \frac{1}{3} m_0 n v^2 \cdot \frac{2}{2} = \frac{2}{3} n E_k \quad (1.21)$$

$$E_k = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (1.22)$$

(1.22) – енергія, яка називається **середньою кінетичною енергією поступального руху молекул** ідеального газу.

Як відомо для одного моля $P V_\mu = RT$. Помножимо обидві частини рівняння (1.21) на об'єм моля:

$$PV_{\mu} = \frac{2}{3}nV_{\mu}E$$

$$PV_{\mu} = \frac{2}{3}N_{\mu}E; \text{ тоді } E = \frac{3}{2} \cdot \frac{PV_{\mu}}{N_{\mu}}$$

$$E = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N_A}; \quad \frac{R}{N_A} = k - \text{ стала Больцмана}$$

$$\boxed{E = \frac{3}{2}kT} \quad (1.23)$$

Прирівняємо (1.22) і (1.23):

$$\frac{mv_c^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

$$v_c^2 = \frac{3kT}{m_0}$$

$$\boxed{v_c = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}} \quad (1.24)$$

Підставимо формулу (1.23) у (1.21):

$$P = \frac{2}{3}n \frac{3}{2}kT$$

$$\boxed{P = nkT} \quad (1.25)$$

$n = \frac{P}{kT}$. Видно, що всі гази при однакових тисках та температурі містять одне і те ж число молекул в одиниці об'єму. При нормальних умовах $n_0 = \frac{p_0}{kT_0} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – кількість молекул в одиниці об'єму ідеального газу: n_0 - *число Лошмідта*.

Приведемо кілька числових прикладів для того, щоб більше освоїтись з порядком величин, які характеризують МКТ.



Приклад 1.

Знайти середню квадратичну швидкість молекул азоту ($\mu = 0,028$) при температурах а) 1000 °С; б) 0 °С; в) -270 °С.

Розв'язання. Використавши формулу $v_c = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ отримаємо для випадків а) $v_c = 1060 \text{ м/с}$; б) $v_c = 493 \text{ м/с}$; в) $v_c = 51 \text{ м/с}$. Видно, що

при низьких температурах швидкості газових молекул великі. При кімнатних температурах вони досягають швидкості кулі рушниці.



Приклад 2.

Знайти середню кінетичну енергію поступального руху молекул газу при температурах а) 1000 °С; б) 0 °С; в) -270 °С.

Розв'язання. Використавши формулу $E = \frac{3}{2} kT$ отримаємо

для випадків а) $2635,11 \cdot 10^{-23}$ Дж; б) $565,11 \cdot 10^{-23}$ Дж; в) $6,21 \cdot 10^{-23}$

Дж. Видно, що не зважаючи на великі швидкості, середні кінетичні енергії окремих молекул, навіть при температурах 1000 °С є малими. Це тому, що є малою маса окремої молекули.



1.10. Парціальні тиски у газових сумішах

Як показано вище $P = \frac{2}{3} n E_k$. n - концентрація молекул, E_k - середня кінетична енергія молекул при даній температурі.

Видно, що тиск не залежить від сорту молекул, оскільки всі молекули при даній температурі мають одну і ту ж кінетичну енергію.

У випадку, якщо ми маємо справу не з однорідним газом, а із сумішшю різних газів з концентраціями n_1 , n_2 , n_3 і т.д.

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Тиск, що здійснює на стінки посудини суміш газів:

$$P = \frac{2}{3} n_1 E_k + \frac{2}{3} n_2 E_k + \frac{2}{3} n_3 E_k + \dots$$

Очевидно, що $P_1 = \frac{2}{3} n_1 E_k$ – це тиск, що здійснює перший газ, якби він був у посудині у тій кількості, у якій є у суміші. $P_2 = \frac{2}{3} n_2 E_k$ - це тиск, що здійснює другий газ, якби він був у посудині у тій кількості, у якій є у суміші і т.д.

Тиски P_1 , P_2 і т.д. називаються *парціальними тисками*. Отримуємо:

$$P = P_1 + P_2 + \dots \quad (1.26)$$

Остання формула є **законом Дальтона**: тиск всієї газової суміші у випадку ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків компонент.

Із закону Дальтона витікає наступне твердження: якщо взяти різні ідеальні гази, що займають відповідно об'єми V_1 , V_2 , V_3 , ... при однаковому тиску P та видалити перегородки між ними, то відбудеться змішування газів шляхом дифузії, а тиск не зміниться. Тобто при змішуванні ідеальних газів при сталому тиску об'єми додаються аддитивно.

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!

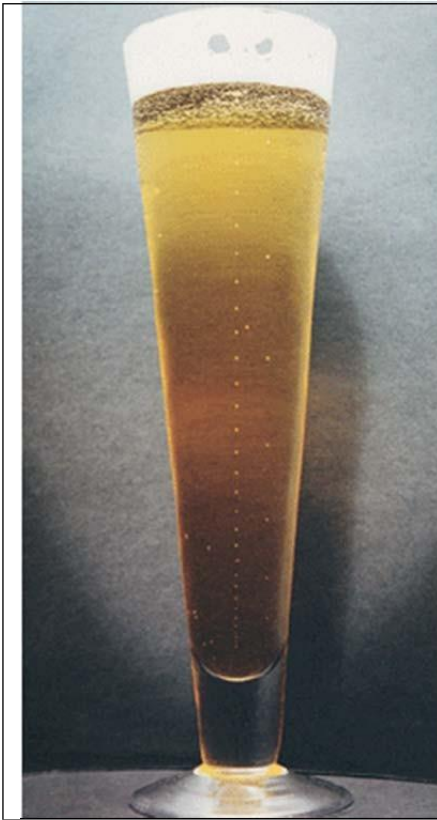


Рис. 1.16 Бульбашки в стакані пива ростуть більше при русі вгору.

Example 4

Oxygen in the Lungs

In the lungs, a thin respiratory membrane separates tiny sacs of air (absolute pressure $= 1 \cdot 10^5$ Pa) from the blood in the capillaries. These sacs are called alveoli, and it is from them that oxygen enters the blood. The average radius of the alveoli is 0,125 mm, and the air inside contains 14% oxygen. Assuming that the air behaves as an ideal gas at body temperature (310 K), find the number of oxygen molecules in one of the sacs.

Reasoning

The pressure and temperature of the air inside an alveolus are known, and its volume can be determined since we know the radius. Thus, the ideal gas law in the form $PV = NkT$ can be used directly to find the number N of air particles inside one of the sacs. The number of oxygen molecules is 14% of the number of air particles.

Solution

The volume of a spherical sac is $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Solving Equation 1.18 for the number of air particles we have

$$N = \frac{PV}{kT} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 0,125 \cdot 10^{-3}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 310} = 1,9 \cdot 10^{14}$$

The number of oxygen molecules is 14% of this value, or $0,14N = 2,7 \cdot 10^{13}$.



Conceptual Example 5 discusses another interesting application of the ideal gas law.

Conceptual Example 5

Beer Bubbles on the Rise

The next time you get a chance, watch the bubbles rise in a glass of beer (see Figure 15). If you look carefully, you'll see them grow in size as they move upward; often doubling in volume by the time they reach the surface. Why does a bubble grow as it ascends?

Reasoning and Solution

Beer bubbles contain mostly carbon dioxide (CO_2), a gas that is in the beer because of the fermentation process. The volume V of gas in a bubble is related to its temperature T , pressure P , and the number n of moles of CO_2 by the ideal gas law: $V = \frac{nRT}{P}$. Thus, one or more of these variables must be responsible for the growth of a bubble. Temperature can be eliminated immediately, since it is constant throughout the beer. What about the pressure? As a bubble rises, its depth decreases, and so does the fluid pressure. Since the volume is inversely proportional to pressure, part of the bubble growth is due to the decreasing pressure of the surrounding beer. However, some bubbles double in volume on the way up. To account for the doubling, there would have to be two atmospheres of pressure at the bottom of the glass, compared to the one atmosphere at the top. The pressure increment due to depth is ρgh according to Equation: $P_2 = P_1 + \rho gh$, so the extra pressure of one atmosphere at the bottom would mean $1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \rho gh$. Solving for h with ρ equal to the density of water reveals that $h = 10,3 \text{ m}$. Since most beer glasses are only about 0.2 m tall, we can rule out a change in pressure as the major cause of the change in volume. We are left with only one variable, the number of

moles of CO₂ gas in the bubble. In fact, the number of moles does increase as the bubble rises. Each bubble acts as a nucleation site for CO₂ molecules, so as a bubble moves upward, it accumulates carbon dioxide from the surrounding beer and grows larger.



1.11. Внутрішня енергія ідеального газу

Внутрішня енергія ідеального газу дорівнює сумі енергій хаотичного руху його молекул. Енергія молекули визначається за формулою: $E = \frac{3}{2}kT$ і залежить лише від температури. Це обумовлено тим, що відсутня потенціальна енергія взаємодії.

У загальному випадку молекули ідеального газу можуть рухатися поступально, обертально, а також коливатись. Кожен вид руху описується певною кількістю *ступенів вільності*. Число ступенів вільності i – це число незалежних величин, за допомогою яких задається положення частинки в просторі.

Якщо молекула матеріальна точка, для неї $i = 3$, тобто можливо три поступальних рухи вздовж трьох осей координат.

Якщо частинка ідеального газу складніша, то вона має більше ступенів вільності. Наприклад, якщо вона складається із двох точкових частинок. У випадку, коли вони зв'язані між собою жорстко, подібно до гантелі, як для молекул типу Н₂, О₂ складна молекула має п'ять ступенів вільності, $i=5$. Можливий рух поступально, як ціле вздовж трьох осей координат – це три ступені вільності та два обертальних рухи навколо осей x і y . Обертання навколо осі, що проходить через точкові частинки неможливе за визначенням. Тобто, ще два ступені вільності.

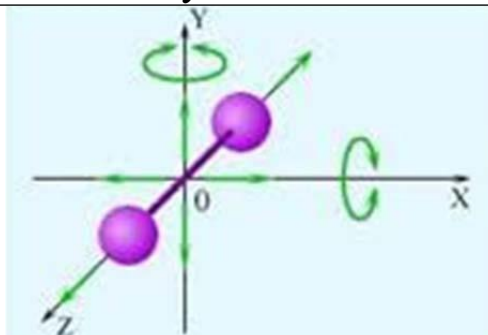


Рис. 1.17. Модель двохатомної молекули у вигляді жорсткої гантелі

Якщо, поряд із цим, зв'язок між частинками не є жорстким і вони можуть здійснювати коливальний рух вздовж лінії зв'язку, то добавляється ще два коливальних рухи – два ступені вільності. У цьому випадку $i = 7$.

Для молекул типу CO_2 , H_2O $i=6$. Молекула рухається поступально як ціле вздовж трьох осей координат і може обертатись навколо цих трьох осей координат.

Всі види хаотичного руху молекул є абсолютно рівноправними.

На кожен ступінь вільності руху молекул припадає одна і та ж енергія, незалежно від виду руху. Це твердження відоме як теорема про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності.

Визначимо енергію, яка припадає на один ступінь вільності.

Оскільки для поступального руху одноатомної молекули $E = \frac{3}{2}kT$ і для такої молекули $i=3$, то на один ступінь вільності буде припадати $E_1 = \frac{1}{2}kT$. А тоді для будь-якої молекули енергія буде

визначатися формулою: $E = \frac{i}{2}kT$

Для одного моля внутрішня енергія визначається за формулою:

$$U = E_\mu = \frac{i}{2}kTN_A = \frac{i}{2}RT \quad (1.27)$$

Для довільної маси газу $U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2}RT$ (1.28)

Як видно із формул, внутрішня енергія ідеального газу визначається температурою та кількістю ступенів вільності і не залежить від його об'єму, а отже і від тиску.

1.12. Динамічні та статистичні закономірності

У механіці рух тіл однозначно визначається заданими початковими умовами та силами, які діють на тіло під час його руху (сила тяжіння, сила тертя). Знаючи всі ці величини, можна вчислити положення тіла в будь-який момент часу. Такі явища описуються *динамічними* закономірностями.

У молекулярній фізиці, як було відмічено вище, розглядаються явища, викликані дією колосально великого числа частинок. Для розв'язку задач молекулярної фізики необхідно використовувати методи, які дає статистична фізика, тут необхідно користуватись статистичними закономірностями.

У статистичній фізиці розглядається конкретна молекулярна модель, до неї застосовуються математичні методи статистики, основаної на теорії ймовірностей.

Рух кожної частинки строго обумовлений різноманітними причинами. Завдяки співударянням частинок між собою та зі стінками посудини за дуже короткий проміжок часу відбувається стільки змін, що швидкість та напрямок руху частинок практично перестають залежати від початкових умов. Це означає, що *статистичні закономірності не визначаються початковими умовами*. Тобто, якщо у посудину певного об'єму внести деяку кількість газу, то після встановлення стаціонарного стану тиск визначається рівнянням Менделєєва-Клапейрона та не залежить від того які були початкові швидкості молекул, їх напрямки.

Можна обчислити який відсоток молекул газу при даній температурі мають швидкості, що лежать у заданому інтервалі, проте ми не можемо обчислити швидкість у даний момент часу однієї вибраної нами "міченої" молекули.

Ми спостерігаємо лише результати сукупної дії молекул. Так, наприклад, тиск газу на стінки посудини визначається сумою імпульсів переданих стінці молекулами.

Як передбачити появу певних середніх результатів і зокрема тих, що зумовлюють рівновагу системи? Розв'язуючи такі задачі МКТ, статистика застосовує закони теорії ймовірностей – методу вивчення випадкових явищ. Це звільняє нас від потреби знати точне значення тих чи інших фізичних величин: досить мати відомості про найімовірніші значення цих величин.

Подією в теорії ймовірностей називається всяке явище, відносно якого є зміст говорити може вона відбуватись чи не може. Подія випадкова якщо вона може відбутися або ні. **Ймовірністю події** називається *границя відношення кількості дослідів, які реалізують цю подію до загальної кількості дослідів при їх нескінченному збільшенні при незмінних зовнішніх умовах*.

N_i – кількість дослідів, для яких реалізується подія.

N – загальна кількість дослідів.

$$\text{Тоді ймовірність: } W = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (1.29)$$

Розглянемо події, які відбуваються за принципом "або-або" (сума подій). Нехай візьмемо 20 кульок – 15 білих і 5 чорних.

Ймовірність дістати яку-небудь кулю $\frac{1}{20}$. Ймовірність дістати білу

$$\frac{15}{20}, \text{ чорну} - \frac{5}{20}.$$

Звідси впливає теорема додавання ймовірностей. **Ймовірність суми незалежних подій дорівнює сумі ймовірностей цих подій.**

Розглянемо події, які відбуваються за принципом "і-і" (добуток подій).

Ймовірність того, що в тролейбусі отримаєш квиток з парним номером дорівнює $\frac{1}{2}$, при виконанні цієї події ймовірність того, що витягнемо білу кульку $\frac{3}{4}$, ймовірність того, відбудеться, і одна, і друга подія $\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4} = \frac{3}{8}$.

Звідси впливає теорема множення ймовірностей. **Ймовірність співпадіння двох чи кількох подій дорівнює добутку ймовірностей кожної з цих подій при умові, що кожна відбулася.**

Таким чином, при великій кількості випробувань спостерігається певна закономірність випадкових подій.

Часто використовують поняття густини ймовірностей.

Густина ймовірності – ймовірність знайти молекулу в нескінченно малому об'ємі поділена на цей об'єм.

$$f(x, y, z) = \lim_{\substack{\Delta N \rightarrow \infty \\ \Delta V \rightarrow 0}} \frac{N_i}{N \cdot \Delta V} \quad (1.30)$$

x, y, z – координати точки, до якої стягується малий об'єм.

$$f(x, y, z) = \frac{dN}{dV} \quad (1.31)$$

$$dN_i = f(x, y, z) N dV \quad (1.32)$$

Визначимо $\frac{dN_i}{N} = f(x, y, z) dV$

Введемо поняття нормування густини ймовірності.

Умови нормування:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) dV = 1 \quad (1.33)$$

$$\int_V f(x, y, z) dV = 1 \quad (1.34)$$

Середнє значення якоїсь величини a , яка змінюється *неперервно* визначається за формулою

$$\bar{a} = \int_{-\infty}^{+\infty} a \cdot f(x, y, z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (1.35)$$

Відхилення величини, яка змінюється від її середнього значення називається **флуктуацією**.

Можна говорити про флуктуації кількості молекул в невеликому об'ємі середовища, флуктуації кількості частинок,

завислих у рідині, газі. Флуктуацію величини n можна обчислити за формулою:

$$\Delta = \sqrt{\overline{(n - \bar{n})^2}}. \quad (1.36)$$

Відношення флуктуації Δ величини n до середнього значення цієї величини називається відносною флуктуацією даної величини $\bar{\delta}$.

При великому загальному числі частинок у розглядуваному об'ємі абсолютна величина відносної флуктуації, як установив на основі теорії імовірності польський учений М. Смолуховський, визначається за формулою:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}. \quad (1.37)$$

Таким чином, величина флуктуацій тим менша, чим більше частинок міститься у даному об'ємі.

Обчислимо при якій кількості молекул газу і в якому об'ємі відносна флуктуація дорівнює, наприклад, 1 %.

$$\text{Маємо: } 0,01 = \sqrt{\frac{2}{3,14 N}} \quad \text{звідси } N = \frac{2}{3,14} 10^4 = 6370.$$

Ці молекули при нормальних умовах займають об'єм:

$$\frac{22410 \cdot 6370}{6,025 \cdot 10^{23}} = 2,37 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}.$$

Лише при такому малому об'ємі газу при нормальних умовах відносна флуктуація дорівнює 1 %. У великих об'ємах газу флуктуації будуть значно меншими.

Якщо взяти 1 см^3 газу при нормальних умовах, то відносна флуктуація числа молекул ($2,7 \cdot 10^{19}$) дорівнюватиме лише:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi 2,7 \cdot 10^{19}}} = 2,5 \cdot 10^{-10}.$$

При великому числі молекул в одиниці об'єму флуктуації числа молекул настільки малі, що їх безпосередньо виявити не можна. М. Смолуховський запропонував у таких випадках користуватися посереднім методом. Він зводиться до вивчення розсіювання світла газами чи рідинами. Справа у тому, що світло розсіюється на флуктуаціях, причому за певним законом. Зокрема, на флуктуаціях густини газів, які входять до складу атмосфери

Землі, більше розсіюється світло коротших хвиль, чим і пояснюється голубий колір неба. Так само розсіюванням світла на флуктуаціях густини води пояснюється синій колір моря.

Вивчаючи розсіювання світла речовиною та користуючись теорією флуктуацій, можна знайти число Авогадро, а отже, і масу окремих молекул.

Прекрасною ілюстрацією флуктуацій молекул рідини або газу є броунівський рух.

1.13. Розподіл швидкостей молекул газу

У стані теплової рівноваги всі напрямки швидкостей молекул газу є рівно ймовірними. При зіткненнях молекул можуть змінюватися напрямки руху і абсолютні значення їх швидкостей. Для кращого розуміння статистичного характеру задачі про розподіл швидкостей молекул служить демонстраційна дошка Ф. Гальтона.

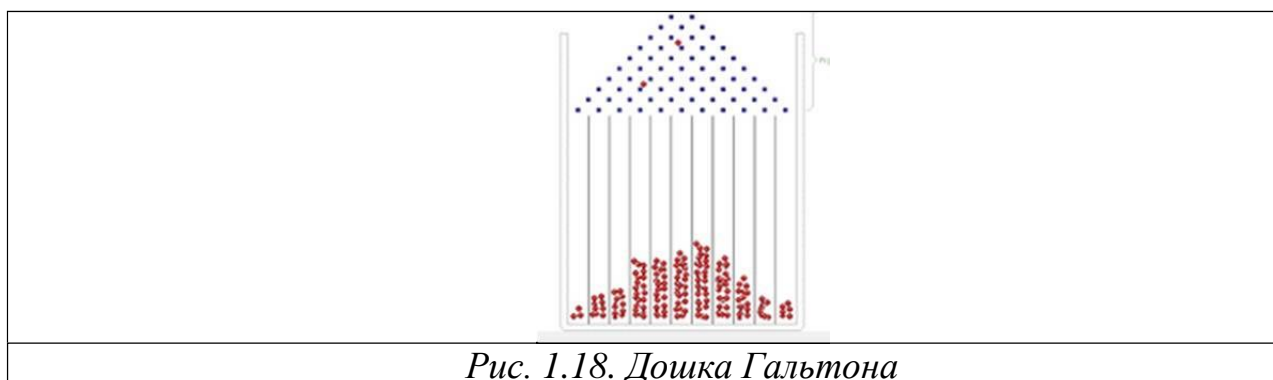


Рис. 1.18. Дошка Гальтона

Ця дошка з передньої сторони прикрита склом, в неї у шахматному порядку вбиті цвяхи, а знизу встановленні рівновіддалені вертикальні перегородки, які утворюють комірки однакового об'єму. Зверху поміщають лійку в яку сиплять пшоно, горох, кульки. Якщо кинути одну частинку вона може багатократно відбитися від набитих цвяхів і впаде в нижню комірку. Ймовірність того, що вона попаде в центральні комірки є більшою. При великій кількості частинок вони розподіляються по комірках таким чином, що їхня огинаюча може бути представлена аналітично за допомогою формули:

$$y = \varphi(x) = A \cdot e^{-\alpha x^2} \quad (1.38)$$

A і α – деякі сталі,

A залежить від параметрів приладу;

A і α пов'язані між собою умовою нормування.

Формула (1.38) носить назву *закону нормального розподілу помилок Гауса*.

Умова нормування має вигляд:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 1$$

Чим більше α , тим точніше зроблені виміри і тим максимум на відповідній кривій буде гострішим.

1.14. Вивід формули розподілу молекул за швидкостями Максвелла

Візьмемо систему всі стани якої рівно ймовірні, E_0 – повна енергія системи. Позначимо E_α – енергія підсистеми; N_0 – повне число мікростанів системи; N_α – число мікростанів з енергією E_α .

Імовірність:

$$W_\alpha = \frac{N_\alpha}{N_0} \quad (1.39)$$

Використовуючи основну властивість логарифма:

$$W_\alpha = \frac{1}{N_0} e^{\ln N_\alpha} \quad (1.40)$$

Енергія E_α – є малою в порівнянні з E_0 .

Логарифмічна функція при великому аргументі змінюється повільно, тому $\ln N_\alpha$ можна розкласти в ряд Тейлора в точці E_0 , при розкладі обмежимося лінійним членом

$$\ln N_\alpha (E_0 - E_\alpha) = \ln N_\alpha (E_0) - E_\alpha \frac{6 \ln N_\alpha}{6E_0} \quad (1.41)$$

$$\beta = \frac{6 \ln N_\alpha}{6E_0} = \frac{1}{kT} - \text{фундаментальна характеристика} \quad (1.42)$$

kT – квант енергії теплових коливань.

Підставляємо (1.41; 1.42) у (1.40):

$$W_\alpha = \frac{1}{N_0} e^{\ln N_\alpha} \cdot e^{-\beta E_\alpha}$$

Позначимо $A = \frac{1}{N_0} e^{\ln N_\alpha}$. Тоді

$$\boxed{W_\alpha = A \cdot e^{-\beta E_\alpha}} - \text{розподіл Д. Гіббса} \quad (1.43)$$

W_α – імовірність одного із станів підсистеми з енергією E_α .

Знайдемо кількість станів системи з відповідною енергією. Необхідно врахувати, що в просторі координат імпульсів одна частинка займає об'єм $V_0 = (2p\hbar)^3$, де \hbar – стала Планка.

Загальний об'єм будемо визначати з формули:

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \quad (1.44)$$

x, y, z – координати точки; p_x, p_y, p_z – імпульси.

Кількість станів:
$$dN = \frac{dV}{V_0} \quad (1.45)$$

Проінтегруємо по всіх елементах фазового об'єму (частини формули). Інтегруємо по dx, dy, dz :

$$\int dx \cdot dy \cdot dz = x \cdot y \cdot z = V$$

Врахуємо, що $E = \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{m}{m} = \frac{p^2}{2m}$

Поверхня станів з постійною енергією у просторі імпульсів є сферою. Інтегрування по такому шару товщиною dp буде еквівалентно заміні:

$$dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = 4\pi p^2 dp$$

$$p = mv, dp = m \cdot dv$$

$$dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = 4\pi m^2 v^2 m \cdot dv$$

З урахуванням вище сказаного формула (1.45) набуває вигляду:

$$dN = \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot dv}{(2p\hbar)^3}$$

Тоді загальна імовірність визначиться як добуток імовірності одного із станів підсистеми з енергією E_α на їх кількість:

$$dW = W \cdot dN = A \cdot e^{-\beta E_\alpha} \cdot \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot dv}{(2p\hbar)^3} \quad (1.46)$$

Формула (1.46) визначає імовірність того, що швидкість частинки за абсолютним значенням лежить в межах $[v; v + dv]$.

У формулі (1.46) A – невідома стала, яку знайдемо з умови нормування:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f dW_{\alpha} = 1$$

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \cdot \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot dv}{(2p_0)^3} = 1$$

$$A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \cdot \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot dv}{(2p_0)^3}}$$

Позначимо:

$$x = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \cdot \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3 \cdot v^2 \cdot dv}{(2p_0)^3} = \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3}{(2p_0)^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \cdot v^2 \cdot dv$$

Тоді: $A = \frac{1}{x}$

Пояснення (використаємо табличний інтеграл та відповідну заміну):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mathcal{E}^2} \cdot \mathcal{E}^2 d\mathcal{E} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$\frac{mv^2}{2kT} = \mathcal{E}^2; \quad v^2 = \frac{2kT}{m} \cdot \mathcal{E}^2; \quad v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cdot \mathcal{E}$$

$$dv = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot d\mathcal{E}$$

$$x = \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3}{(2p_0)^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mathcal{E}^2} \cdot \frac{2kT}{m} \cdot \mathcal{E}^2 \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot d\mathcal{E} = \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3}{(2p_0)^3} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mathcal{E}^2} \cdot \mathcal{E}^2 \cdot d\mathcal{E} = \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3}{(2p_0)^3} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

Тоді стала A має вигляд:

$$A = \frac{(2p_0)^3}{V \cdot 4\pi \cdot m^3} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \tag{1.47}$$

Підставимо формулу (1.47) у (1.46):

$$dW(v) = \frac{(2p_0)^3}{V \cdot 4\pi \cdot m^3} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \frac{V \cdot 4\pi \cdot m^3}{(2p_0)^3} \cdot v^2 \cdot dv =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 \cdot dv \quad (1.48)$$

(1.48) – розподіл Максвелла молекул за швидкостями.

$dW(v) = \frac{dn(v)}{n}$ – відносна кількість частинок, які мають швидкості, що лежать в межах $[v; v + dv]$.

1.15. Характерні особливості розподілу Максвелла

Формула (1.48) не враховує напрямку руху молекул, а визначає лише розподіл за абсолютними значеннями швидкостей.

Формула (1.48) дає можливість визначити ту кількість молекул, вектори швидкостей яких закінчуються в сферичному шарі радіусом – v і товщиною dv при різному напрямку швидкостей.

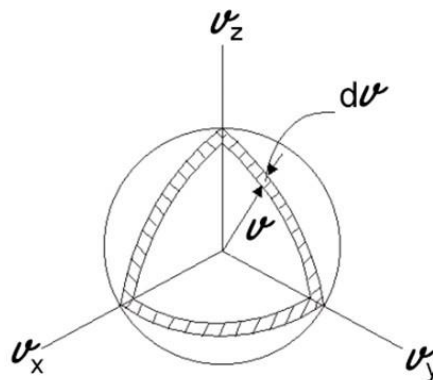


Рис. 1.19. Швидкості, числові значення яких обмежені даним інтервалом, зображені векторами кінці яких лежать всередині сферичного шару

Намалюємо графік цієї функції при якійсь визначеній температурі.

f – функція розподілу; $f = \frac{dn}{dv}$

v_i – швидкість в максимумі кривої називається *найбільш ймовірною швидкістю*.

Виберемо деякий інтервал швидкостей $[v; v + dv]$.

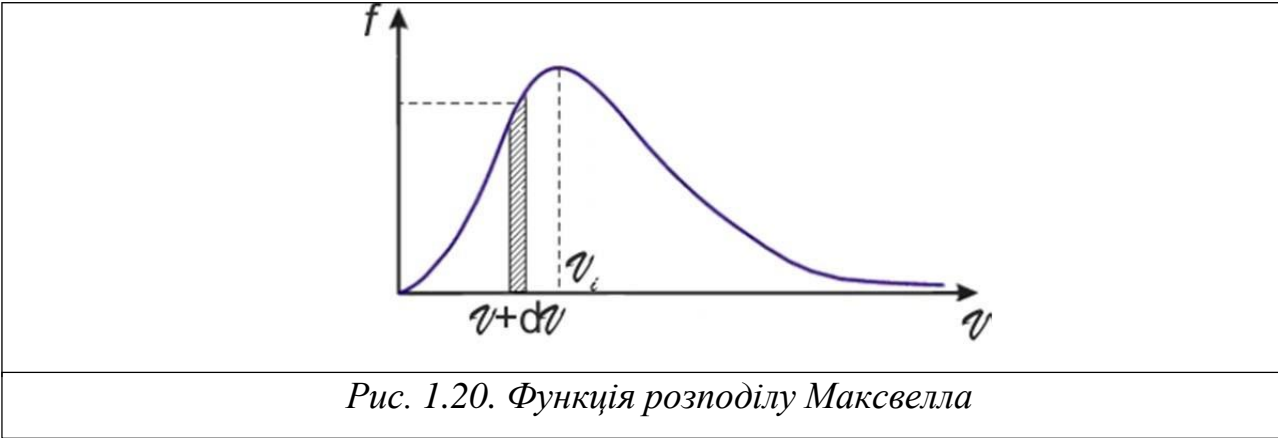


Рис. 1.20. Функція розподілу Максвелла

Знайдемо заштриховану площу:

$$ds = f \cdot dv = \frac{dn}{dv} \cdot dv = dn$$

Заштрихована площа визначає ту кількість молекул, які мають швидкості, що лежать в інтервалі $[v; v + dv]$. Тоді загальна площа під кривою дорівнює всій кількості молекул, які беруть участь у русі.

Нарисуємо розподіл Максвелла для кількох різних температур.

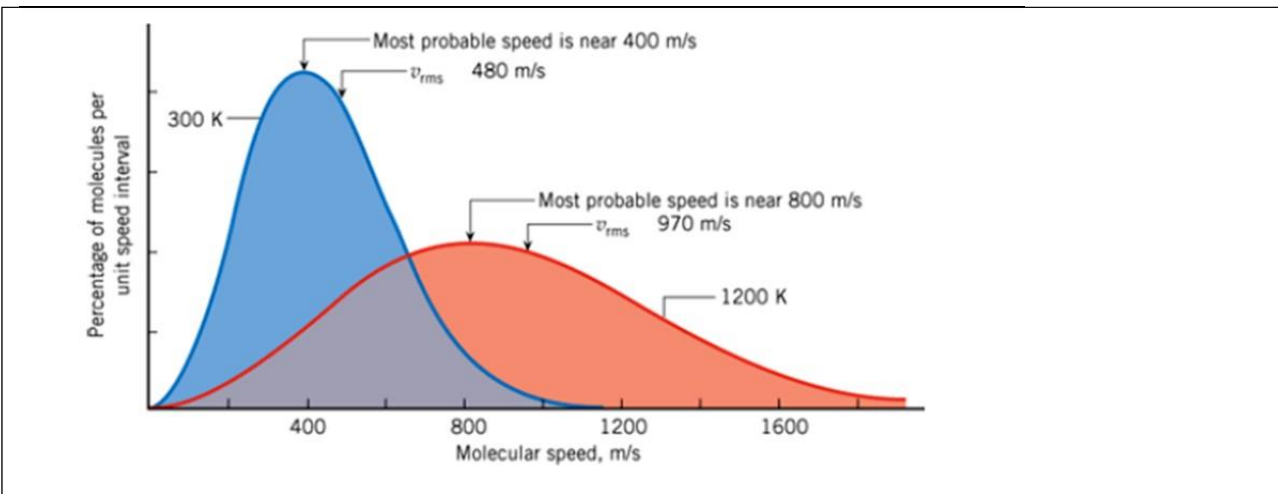


Рис. 1.21. Розподіл Максвелла при температурах 300 K та 1200 K

Площа під двома кривими повинна бути однаковою і максимум зміщується вправо. Оскільки загальна кількість молекул залишається однаковою і зростає найбільш ймовірна швидкість. Якщо необхідно врахувати напрямок швидкості, то в сферичному шарі слід вибрати кубик розміром $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$. А розподіл Максвелла в цьому випадку матиме вигляд:

$$dW(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \cdot 4\pi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

Остання формула дає можливість визначити ту кількість молекул, вектори швидкостей яких лежать в інтервалах $[v_x; v_x + dv_x]$, $[v_y; v_y + dv_y]$, $[v_z; v_z + dv_z]$.

Формулу (1.48) можна записати як розподіл Максвелла молекул за енергіями. Якщо

$$E = \frac{mv^2}{2}; \quad v^2 = \frac{2E}{m}; \quad v = \left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$2v \cdot dv = \frac{2}{m} dE; \quad dv = \frac{dE}{mv} = \frac{dE}{m \left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{dE}{(2mE)^{\frac{1}{2}}}, \text{ то}$$

$$dW(E) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-kT} \cdot 4\pi \cdot \frac{2E}{m} \cdot \frac{dE}{(2Em)^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-kT} \cdot 2\pi \sqrt{E} \cdot dE$$

$$dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-2} \cdot \sqrt{E} \cdot dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{3}{2E}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-2} \cdot \sqrt{E} \cdot dE$$

1.16. Швидкості в молекулярній фізиці

Розглянемо швидкості, які використовуються в молекулярній фізиці:

1) **Середня квадратична швидкість**: - середнє значення квадратів швидкостей молекул. Враховуючи, що кінетична енергія з однієї сторони визначається формулою:

$$E = \frac{mv^2}{2};$$

а з іншої формулою: $E = \frac{3}{2}kT$; то прирівнявши праві частини формул, отримаємо:

$$\boxed{v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}} \quad (1.49)$$

2) **Найбільш імовірна швидкість**: - швидкість у максимумі функції розподілу Максвелла. Знайдемо максимум функції (1.48); візьмемо похідну і прирівняємо до нуля.

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \cdot \left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left(-\frac{m}{2kT} \cdot 2v\right) \cdot v^2 + 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right) = 0$$

$$e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 2v \cdot \left(-\frac{m}{2kT} \cdot v^2\right) + 1 = 0$$

$$\frac{m}{2kT} \cdot v^2 = 1$$

$$\boxed{u_i^2 = \frac{2kT}{m}; \quad u_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}} \quad (1.50)$$

Для того, щоб скласти більш конкретне уявлення про цю швидкість, скажемо, що найбільш імовірна швидкість молекул азоту при 148 °С

$$u_i = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 500 \text{ м/с}$$

При цьому розподіл молекул азоту по областях швидкостей буде наступним:

Область швидкостей (м/с)	Частина (%) загальної кількості молекул азоту при T=421К
0<v<100	0,6
100<v<300	12
300<v<500	30
500<v<700	29
700<v<1000	23
1000<v	5,4

Як видно, відносне число повільних молекул та дуже швидких є малим.

3) **Середня арифметична швидкість:** - середня швидкість отримана у результаті додавання швидкостей усіх молекул та ділення на їх кількість. Асиметрія кривої Максвелла означає, що найбільш імовірна швидкість не дорівнює середній арифметичній усіх швидкостей.

Визначимо її за формулою знаходження середньої величини, яка змінюється неперервно.

$$u_{ap} = \int_{-\infty}^{+\infty} u \cdot dW(u) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot u^3 \cdot dv =$$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \cdot \frac{2k^2 T^2}{m^2} = \left(\frac{8kT}{m\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Пояснення:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^3 \cdot e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\alpha = \frac{m}{2kT}; \frac{1}{2\alpha^2} = \frac{4k^2 T^2}{m^2}$$

$$u_{ар} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}}$$

(1.51)

Таким чином, співставимо три розглянутих швидкості (рис.1.22):

$$\begin{aligned} \text{найбільш імовірна } u_i &= \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1,41\sqrt{\frac{RT}{\mu}}; \\ \text{середня арифметична } u_{ар} &= \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}} = 1,60\sqrt{\frac{RT}{\mu}}; \\ \text{середня квадратична } u_{кв} &= \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,73\sqrt{\frac{RT}{\mu}}. \end{aligned}$$

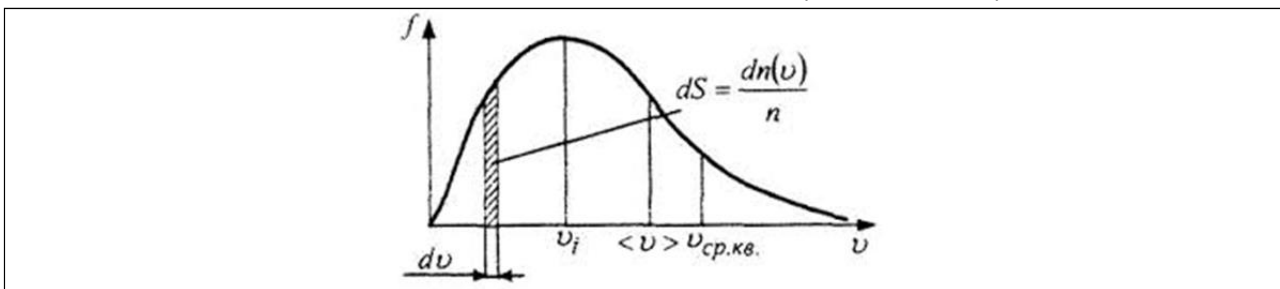


Рис. 1.22. Найбільш імовірна, середня арифметична та середня квадратична швидкості молекул газу

Бачимо, що відношення між ними не залежить ні від температури, ні від природи газу.

4) Відносна швидкість

$$u = \frac{v}{v_i} \quad (1.52)$$

u – відносна швидкість,

v – абсолютна швидкість,

v_i – найбільш імовірна швидкість.

Виведемо розподіл Максвелла для відносних швидкостей:

$$v = v_i \cdot u = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot u$$

$$du = v_i \cdot du = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot du$$

$$dW(u) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot 2kT}{m} u} \cdot 4\pi \cdot \frac{2kT}{m} \cdot u^2 \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot du$$

$$\boxed{dW(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot du} \quad (1.53)$$

(1.53) – розподіл Максвелла для відносних швидкостей.

Для багатьох конкретних задач важливим є знати число молекул, швидкості яких є більшими за деяке задане значення u . Число цих молекул зобразиться на графіку площею заштрихованої фігури.



Рис. 1.23 Площа заштрихованої фігури дає відносну кількість молекул, швидкості яких більші даного значення u

Позначимо через n_u число молекул, швидкості яких є більшими за задане u . На рисунку 1.24 представлена крива значень $\frac{n_u}{n}$ в залежності від u . Значення ординати цієї кривої 1,0 для $u = 0$ означає, що всі молекули мають швидкості, що лежать у межах від 0 до ∞ ; значення ординати 0,57 для $u = 1,0$ означає, що 57 % від всіх молекул мають швидкості, що перевищують найбільш імовірну швидкість. Для великих u (практично для $u > 3$) величина $\frac{n_u}{n}$ приблизно представляється формулою: $\frac{n_u}{n} = 1,128u e^{-u^2}$.

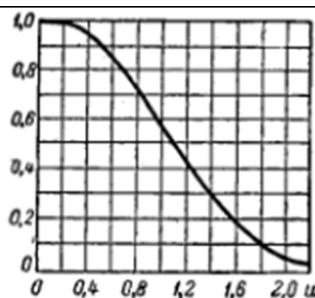


Рис. 1.24. Ординати кривої дають відносне число молекул, швидкості яких більші за дане значення u

1.17. Розподіл Больцмана. Барометричні формули

Розподіл Максвела визначає розподіл всіх молекул за швидкостями. При цьому вважається, що молекули не взаємодіють між собою, тобто потенціальна енергія частинок рівна нулю. Проте така умова не реалізується, наприклад атмосфера Землі знаходиться в полі її гравітації. Больцман узагальнив розподіл Максвела на випадок коли молекули крім кінетичної, мають потенціальну енергію або знаходяться в деякому силовому полі. Такий розподіл назвали розподілом Больцмана. Тоді енергія таких частинок визначається за формулою: $E = \frac{mv^2}{2} + u$.

Тоді формула розподілу набере вигляду:

$$dW(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = A \cdot e^{-\beta(\frac{mv^2}{2} + u)} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

Очевидно, що густина імовірності координат і густина імовірності імпульсів частинок є незалежними величинами і тому остання формула набере вигляду:

$$dW(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = dW_1(x, y, z) \cdot dW_2(p_x, p_y, p_z) \quad (1.54)$$

dW_1 – залежить лише від координат, тобто визначається потенціальною енергією взаємодії.

dW_2 – залежить тільки від швидкостей, тобто визначається кінетичною енергією частинок.

Якщо позначимо

$$f = \frac{dn}{n \cdot dV}; \quad dV = dx \cdot dy \cdot dz, \quad (1.55)$$

то розподіл Больцмана матиме вигляд (рис.1.25):

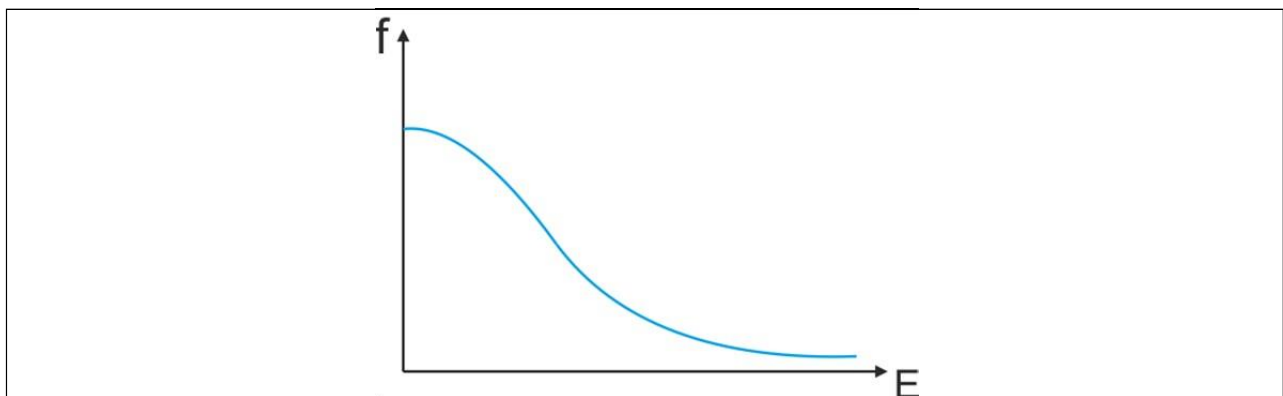


Рис. 1.25. Функція розподілу Больцмана

Виведемо закон зміни тиску чи концентрації молекул з висотою. Для цього накладемо такі три умови:

1. $g = \text{const}$. Поле змінного тяжіння є однорідним і не залежить від висоти, оскільки висоти, які ми розглядаємо $200 \text{ км} \ll 6400 \text{ км} = R_{\text{З}}$ радіус Землі.

2. $m = \text{const}$. Будемо вважати, що всі молекули повітря однакові і їх маса стала.

3. $T = \text{const}$. Температура з висотою не змінюється. Температура визначається середньою кінетичною енергією молекул. У полі земного тяжіння при русі частинок вгору кінетична енергія зменшується для кожної молекули, але залишається сталою їх середня кінетична енергія. Це відбувається тому, що зменшується кількість частинок, які беруть участь у русі. Найбільш повільні випадають. І навпаки при русі вниз молекули не тільки прискорюються, а й збільшується їх загальна кількість, тому середня швидкість, а, отже, середня енергія і температура залишаються сталими.

Можна провести аналогію з різними містами, які мають різну кількість жителів, проте однаковий середній вік цих жителів.

$$dh > 0, dp < 0$$

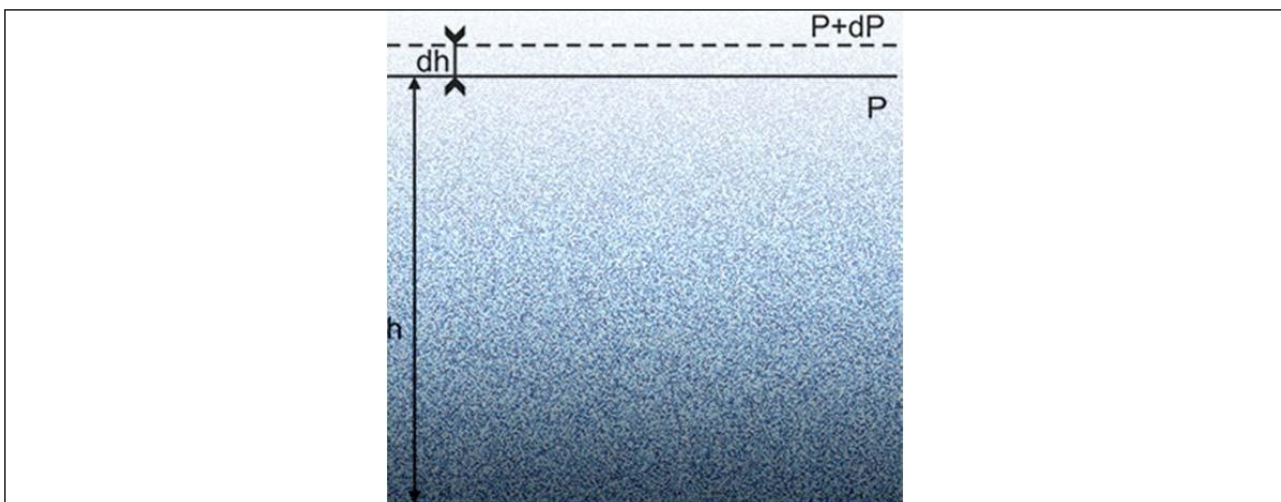


Рис. 1.26. До виводу барометричних формул

На висоті h тиск – p . Знайдемо різницю тисків на висоті h і на висоті $h + dh$. Вона буде рівна вазі газу в об'ємі циліндра висотою dh і площею основи, що дорівнює одиниці площі:

$$P - (P + dP) = \rho \cdot g \cdot dh, \quad (mg = \rho \cdot dV \cdot g; dV = s \cdot dh)$$

$$dP = -\rho \cdot g \cdot dh; \quad PV = \frac{m}{\mu} RT; \quad P = \frac{\rho}{\mu} RT; \quad \rho = \frac{P\mu}{RT}$$

$$dP = -\frac{P\mu g}{RT} dh$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{h_1}^{h_2} -\frac{\mu g}{RT} dh$$

$$\ln \left| \frac{P_2}{P_1} \right| = -\frac{\mu g}{RT} (h_2 - h_1)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{-\frac{\mu g}{RT} (h_2 - h_1)}$$

Відлік висот береться на рівні моря, тобто $h_1 = 0$, $P_1 = P_0$.

Тоді на якійсь висоті позначимо

$$P_h = P_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h} \quad (1.56)$$

Враховуючи формулу $P = nkT$, можна записати формулу, аналогічну до формули (1.56), яка дає зв'язок концентрації з висотою.

$$n_k = n_0 \cdot e^{-\frac{\mu g}{RT} h} \quad (1.57)$$

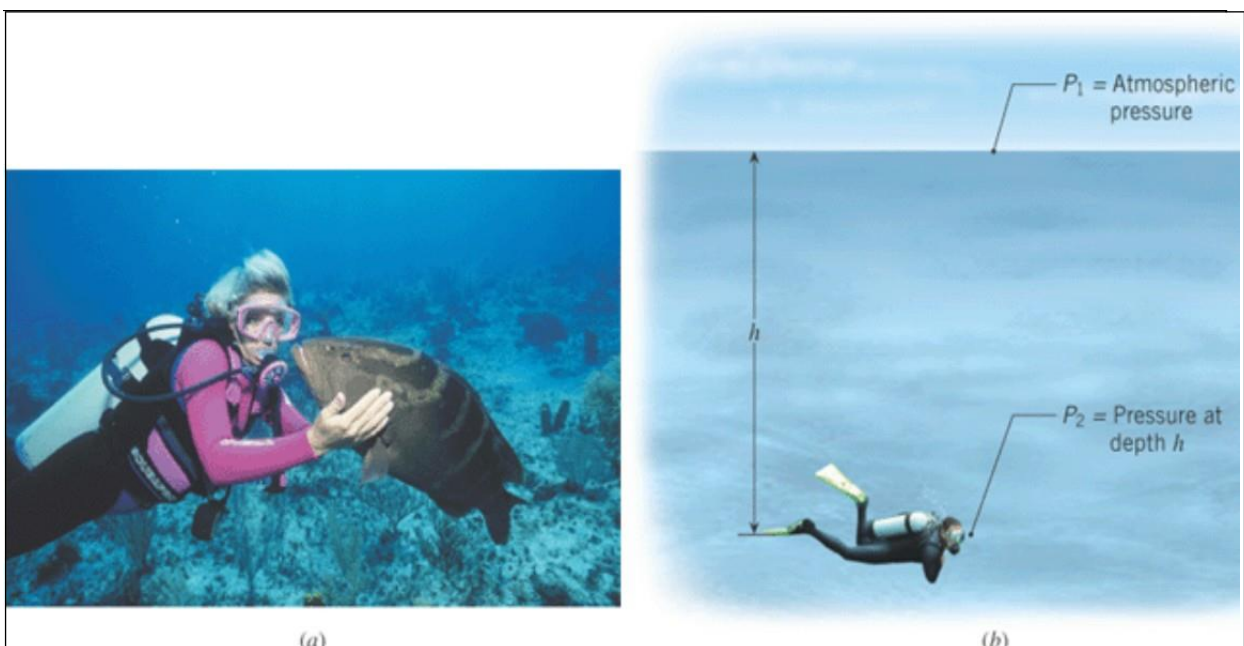


Рис 1.27. (а) Тиск повітря усередині порожнини тіла аквалангіста має підтримуватися на тому ж тиску, що і в навколишній воді. (б) тиск на глибині більше, ніж тиск на поверхні

*Вчимо фізику англійською.
Вчимо англійську з фізикою!*



Example 6
Skuba Diving

When a scuba diver descends to greater depths, the water pressure increases. The air pressure inside the body cavities (e.g., lungs, sinuses) must be maintained at the same pressure as that of the surrounding water; otherwise they could collapse. A special valve automatically adjusts the pressure of the air coming from the scuba tank to ensure that the air pressure equals the water pressure at all times. The scuba gear in Figure 25 consists of a 0,0150-m³ tank filled with compressed air at an absolute pressure of 2,02 x 10⁷ Pa. Assume that the diver consumes air at the rate of 0,0300 m³ per minute and that the temperature of the air does not change as the diver goes deeper into the water. How long (in minutes) can a diver stay under water at a depth of 10.0 m? Take the density of sea water to be 1025 kg/m³.

Reasoning

The time (in minutes) that a scuba diver can remain under water is equal to the volume of air that is available divided by the volume per minute consumed by the diver. The volume of air available to the diver depends on the volume and pressure of the air in the scuba tank, as well as the pressure of the air inhaled by the diver; this relationship is Boyle's law. The pressure of the air inhaled equals the water pressure that acts on the diver. This pressure can be found from knowledge of the diver's depth beneath the surface of the water.

Knowns and Unknowns

The data for this problem are listed below:

Description	Symbol	Value
<i>Explicit Data</i>		
Volume of air in tank	V _i	0.0150 m ³
Pressure of air in tank	P _i	2,02 · 10 ⁷ Pa
Rate of air consumption	R	0.0300 m ³ /min
Mass density of sea water	ρ	1025 kg/m ³
Depth of diver	h	10.0 m
<i>Implicit Data</i>		
Air pressure at surface of water (Atmospheric pressure at sea level)	P ₁	1,01 · 10 ⁵ Pa
<i>Unknown Variable</i>		
Time that diver can remain at 10.0-m depth	t	?

Modeling the Problem

Step 1

Duration of the Dive

The air inside the scuba tank has an initial pressure of P_i and a volume of V_i (the volume of the tank). A scuba diver does *not* breathe the air *directly* from the tank, for the tank pressure of $2.02 \cdot 10^7$ Pa is nearly 200 times atmospheric pressure and would cause his lungs to explode. Instead, a valve on the tank adjusts the pressure of the air being sent to the diver so it equals the surrounding water pressure P_f . The time t (in minutes) that the diver can remain under water is equal to the total volume of air consumed by the diver divided by the rate R (in cubic meters per minute) at which the air is consumed:

$$t = \frac{\text{Total volume of air consumed}}{R}$$

The total volume of air consumed is the volume V_f available at the breathing pressure P_f minus the volume V_i of the scuba tank, because this amount of air always remains behind in the tank. Thus, we have Equation 1 at the right. The volume V_i and the rate R are known, but the final volume V_f is not, so we turn to Step 2 to evaluate it.

$$t = \frac{V_f - V_i}{R}$$

Step 2

Boyle's Law

Since the temperature of the air remains constant the air volume V_f available to the diver at the pressure P_f is related to the initial pressure P_i and volume V_i of air in the tank by Boyle's law $P_i V_i = P_f V_f$ (Equation 1.12). Solving for V_f yields

$$V_f = \frac{P_i V_i}{P_f}$$

This expression for P_f can be substituted into Equation 1, as indicated at the right. The initial pressure P_i and volume V_i are given. However, we still need to determine the pressure P_f of the air inhaled by the diver, and it will be evaluated in the next step.

Step 3

Pressure and Depth in a Static Fluid

Figure 1.27.6 shows the diver at a depth h below the surface of the water. The absolute pressure P_2 , at this depth is related to the pressure P_1 at the surface of the water by Equation: $P_2 = P_1 + \rho g h$.

Where ρ , is the mass density of sea water and g is the magnitude of the acceleration due to gravity. Since P_1 is the air pressure at the surface of the water, it is atmospheric pressure. Recall that the valve on the scuba tank adjusts the pressure P_f of the air inhaled by the diver to be equal to the pressure P_2 of the surrounding water. Thus $P_2 = P_f$ and Equation becomes $P_f = P_1 + \rho g h$

We now substitute this expression for P_f into Equation 2, as indicated in the right column.

Solution

Algebraically combining the results of the three steps, we have

$$t = \frac{V_f - V_i}{R} = \frac{\frac{P_i V_i}{P_f} - V_i}{R} = \frac{\frac{P_i V_i}{P_1 + \rho g h} - V_i}{R}$$

The time that the diver can remain at a depth of 10.0 m is

$$t = \frac{2,02 \cdot 10^7 \cdot 0,0150}{1,01 \cdot 10^5 + 1025 \cdot 9,8 \cdot 10} - 0,0150 = 49,6 \text{ min}$$

Note that at a fixed consumption rate R , greater values for h lead to smaller values for t . In other words, a deeper dive must have a shorter duration.



!!! Перевір своє розуміння

Check Your Understanding 3

Consider equal masses of the three monatomic gases argon (atomic mass = 39.948u), krypton (atomic mass = 83.80 u), and xenon (atomic mass = 131.29 u). The pressure and volume of each is the same. Which gas has the greatest and which the smallest temperature?

1.18. Експериментальна перевірка розподілу Максвелла.

Дослід Штерна

Для експериментальної перевірки закону розподілу Максвелла використовувались молекулярні пучки, якими є напрямлені потоки нейтральних частинок у вакуумі. Такі пучки атомів чи молекул отримують випаровуванням металів у високому вакуумі.

Вперше дослід щодо вимірювання швидкості в атомному пучку здійснив німецький математик О. Штерн (1920). Прилад, який використовували для цього, складався з двох коаксіальних циліндрів А і В, по осі яких було натягнуто платинову дротинку С, покриту тонким шаром срібла. У внутрішньому циліндрі В вздовж твірної зробленого щілину О. У приладі створювався високий вакуум порядку $10^{-3} - 10^{-4}$ Па. Платинову дротинку нагрівали електричним струмом до температури, вищої за точку плавлення срібла ($961,9 \text{ }^\circ\text{C}$). При цій температурі з поверхні дротини срібло інтенсивно випаровувалося і його атоми прямолінійно і рівномірно розліталися в усіх напрямках. Щілиною О у внутрішньому циліндрі

формувався вузький пучок атомів срібла, який конденсувався на внутрішній поверхні циліндра А. Завдяки високому ступеню розрідження атоми на шляху від циліндра В до А не зазнають зіткнень і потрапляють на поверхню циліндра А з тією швидкістю, яку мають при вильоті.

Поки вся система нерухома, атоми срібла, осідаючи на поверхню циліндра А, утворюють шар у вигляді вузької смужки D. Якщо тепер почати обертати прилад, то слід, що його залишає пучок атомів срібла, зміщується на поверхні зовнішнього циліндра на деяку величину S (від точки D до точки D'). Адже за той час, поки атоми срібла пролетять відстань між циліндрами, зовнішній циліндр повернеться на деякий кут ϕ , в результаті чого проти пучка виявиться інша ділянка зовнішнього циліндра. Зміщення сліду пучка відносно початкового положення $S = R\phi$ (R – радіус зовнішнього циліндра).

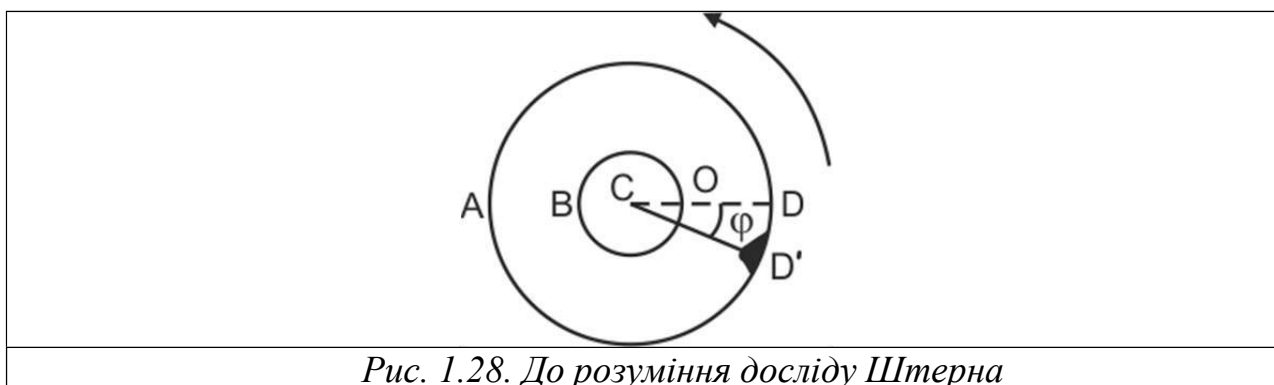


Рис. 1.28. До розуміння досліду Штерна

Якщо прилад обертається з кутовою швидкістю ω , то зміщення

$$S = \omega R t$$

Час польоту t атомів срібла між циліндрами В та А дорівнює

$$t = \frac{R-r}{v},$$

де r – радіус внутрішнього циліндра В.

Із записаних рівнянь випливає

$$t = \frac{\omega R(R-r)}{S}.$$

Вимірюючи зміщення сліду S і швидкість обертання приладу, можна визначити швидкість атомів v . Зауважимо, що у наслідок розподілу за швидкостями атоми срібла мають різні швидкості і в результаті зміщення слід стає розмитим. Зрозуміло, що швидким атомам відповідатимуть менші, а повільнішим – більші зміщення.

Досліджуючи товщину осаду вздовж його ширини, можна отримати приблизне уявлення про розподіл атомів срібла за швидкостями. Зокрема, якщо зміщення S визначити від точки D до точки, у якій товщина осаду найбільша, то можна визначити найімовірнішу швидкість атомів у пучку.

Результати досліду Штерна підтвердили правильність оцінки середньої квадратичної швидкості атомів, яка впливає з розподілу Максвелла. Окрім цього, вони дають змогу з деякими наближеннями визначити розподіл атомів за швидкостями.

1.19. Експериментальна перевірка розподілу Больцмана. Дослід Перрена

Може виникнути запитання: чи справді частинки в полі земного тяжіння з висотою розподіляються так, як це передбачає барометрична формула? Адже молекул ми не бачимо. Отже, потрібно поставити такий дослід, щоб, спостерігаючи за молекулами, ми могли отримати однозначну відповідь. Такий дослід можна здійснити з броунівськими частинками, які поведуться як гігантські молекули. Ці частинки складаються з 10^9 - 10^{11} атомів, за ними можна спостерігати в мікроскопі. Поведінка таких важких частинок у силовому потенціальному полі повинна підпорядковуватися розподілові Больцмана, при виведенні якого жодні обмеження не накладалися на розміри чи масу частинок. Якщо ж описувати розподіл великих частинок, наприклад броунівських, за допомогою барометричної формули, то через велику масу частинки, експонента швидко зменшується з висотою і дорівнює нулеві за межами невеликого шару. Щоб такі частинки не осіли на дно в досліджуваному шарі, а були розподілені з висотою, потрібно зменшити їхню потенціальну енергію. Це досягається, коли частинки помістити в рідину, густина якої небагато відрізняється від густини частинок. У такому випадку частинки зависають в об'ємі рідини.

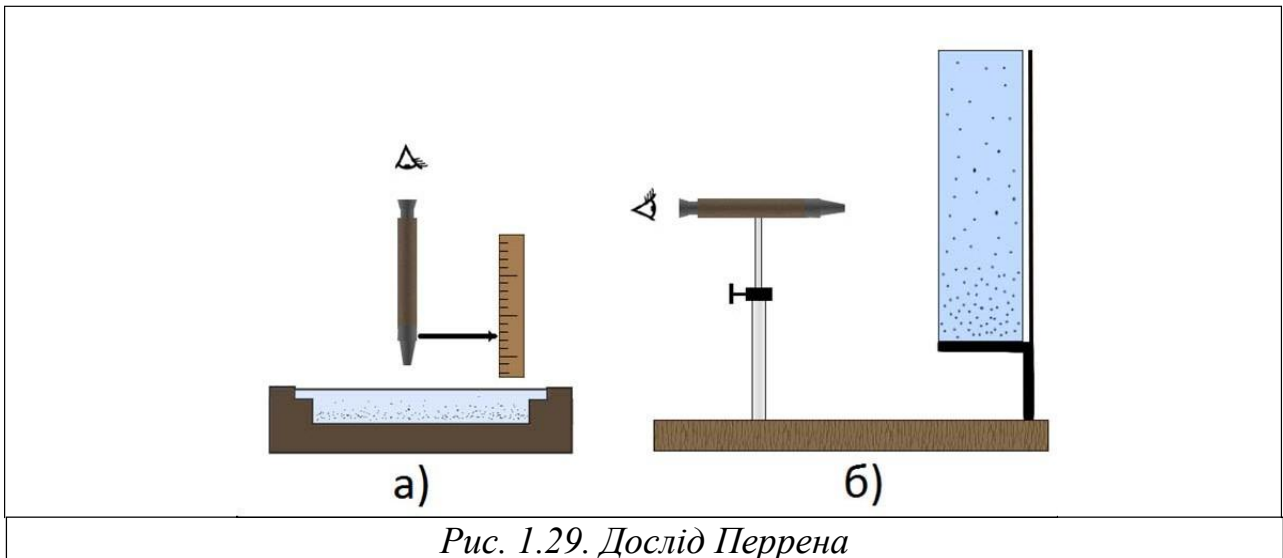


Рис. 1.29. Дослід Перрена

Потенціальна енергія частинки на висоті x у рідині з урахуванням сили Архімеда дорівнює

$$E_{\text{п}} = \left(mg - \frac{m}{\rho_0} \rho g \right) x = mg \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) x ,$$

де m – маса частинки, ρ_0 , ρ – густина частинки та рідини відповідно. Отже

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) x} .$$

Дана формула була перевірена дослідями французького фізика Ж. Перрена. Для досліду він використовував фарбу гумігут, яку розтирав у воді і цією емульсією заповнював кювету. Щоб запобігти випаровування рідини, кювета була щільно закрита. Дослідник фокусував мікроскоп на різну висоту відносно дна кювети і підраховував частинки, які потрапляли в поле зору мікроскопа. Було встановлено, що найбільше частинок збирається біля дна кювети, а з висотою їх кількість зменшується. Аналогічна картина спостерігається і під час вертикального виконання досліду. У цьому разі емульсія була у циліндричній посудині, а кількість частинок вираховували у різних положеннях мікроскопа відносно дна посудини.

Нехай n_1 , n_2 – кількість частинок на висоті x_1 і x_2 відповідно.

Згідно попередньої формули

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) x_1} ,$$

$$n_2 = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) x_2} .$$

Поділимо перше рівняння на друге

$$\frac{n_1}{n_2} = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) (x_1 - x_2)} .$$

Прологарифмуємо

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = -\frac{mg}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) (x_1 - x_2) .$$

З цієї рівності стала Больцмана дорівнює

$$k = \frac{mg(1 - \frac{\rho}{\rho_0})(x_1 - x_2)}{T(\ln n_2 - \ln n_1)} .$$

Результати численних дослідів, які провів Ж.Перрен при різних температурах, показали, що концентрація частинок зменшується з висотою за експоненціальним законом. Вони підтвердили правильність розподілу Больцмана. Ж. Перрен визначив різними способами розміри та густину частинок, що дало змогу обчислити сталу Больцмана. Результат для k виявився близьким до значення, визначеного іншими методами.

1.20. Броунівський рух

Броунівський рух – хаотичний рух дрібних частинок, що зависли у рідині або газі, під дією теплового руху молекул середовища. Такий рух властивий, наприклад, частинкам диму у нерухомому повітрі.

Якщо в рідину чи газ помістити не дуже малу частинку, то молекули середовища, здійснюючи безладні рухи, ударяють частинку з усіх боків. Частота ударів досягає 10^{12} с^{-1} . У рівноважному стані середовища кількість ударів по такій частинці у довільному напрямку компенсується кількістю ударів з протилежного напрямку. В результаті частинка буде нерухома. Інше спостерігається, коли в середовищі зависають частинки з розмірами $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}$. У цьому випадку через флуктуації числа молекул у малих об'ємах рідини кількість ударів у деякому напрямку може перевищувати середнє значення, що призводить до переміщення такої броунівської частинки. Для малих частинок загальна кількість ударів молекул середовища є порівняно невелика, тому перевищення кількості ударів у довільних напрямках стає помітним. Довільна зміна кількості ударів зумовлює «тремтіння» частинок, що зависли.

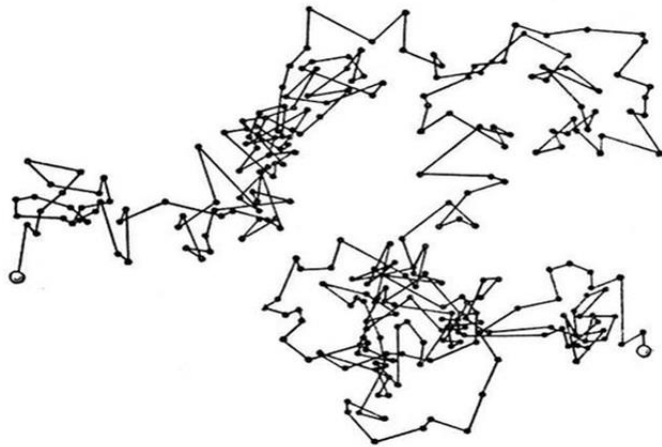


Рис. 1.30. Броунівський рух

Отже, фізичною причиною броунівського руху є не зрівноважені теплові удари молекул середовища по частинці, або, інакше кажучи, флуктуації внутрішнього тиску. Удари молекул середовища приводять частинку в безладний рух, швидкість її змінюється за величиною і напрямком. Якщо фіксувати положення частинки через невеликі інтервали часу, то побудована траєкторія руху виявляється надзвичайно складною і заплутаною зигзагами.

Експериментальні дослідження свідчать, що інтенсивність броунівського руху не залежить від часу і збільшується із зменшенням в'язкості середовища, в якому зависають частинки. Швидкість руху броунівської частинки збільшується при підвищенні температури середовища, а також при зменшенні розмірів частинки.

Молекулярно-кінетичне пояснення броунівського руху здійснили А. Ейнштейн (1905) і, незалежно, польський фізик М. Смолуховський (1906).

Прозорливість Ейнштейна і Смолуховського була в тому, що вони пов'язали молекулярно-кінетичні характеристики речовини не з істинним шляхом, що проходить броунівська частинка (який не може бути визначений на експерименті, так як частинки змінюють свою швидкість приблизно 10^{18} раз протягом секунди), а із середнім зміщенням центра мас частинки в заданий проміжок часу.

Розглянемо більш докладніше теорію Ейнштейна-Смолуховського.

Якщо в деякій частині V всього об'єму рідини розчинено Z молей якої - не будь неелектролітичної речовини і якщо об'єм V відокремлено від решти об'єму розчинника напівпроникною пластиною, через яку може вільно проникнути розчинник, то на цю

перегородку діє осмотичний тиск, рівний:

$$P = ZR \frac{T}{V}, \quad (1.58)$$

де R - універсальна газова стала, T - термодинамічна температура. Це закон Вант - Гоффа, який добре узгоджується з експериментом, при умові, що концентрація розчинника відповідає стану ідеального газу. Цей вираз носить виключно простий характер – він говорить про те, що розчинена речовина веде себе в розчиннику об'ємом V подібно ідеальному газу. З молекулярної точки зору

$$Z = \frac{N}{N_a},$$

де N - число розчинених молекул, N_a - стала Авогадро.

Якщо помістити об'єм V макроскопічне тверде тіло довільної форми, то з точки зору формальної термодинаміки воно не повинне викликати додаткового тиску, подібного осмотичному, так як його наявність просто зводиться до створення додаткової поверхні, що обмежує розчинник.

Якщо ж роздробити таке макроскопічне тверде тіло на більш дрібні частинки, що їх можна вважати за окремі молекули, то лише при цій умові можна створити осмотичний тиск, що буде визначатися формулою (1.58). Тоді вираз осмотичного тиску для макроскопічних частинок буде мати вигляд:

$$P = NR \frac{T}{N_a V} = \left(R \frac{T}{N_a} \right) n \quad (1.59)$$

де $n = \frac{N}{V}$ - число частинок в одиниці об'єму. З молекулярно-кінетичної точки зору формула (1.59) не протирічить дійсності, так як частинки суспензії, подібно молекулам розчинника, приймають участь в тепловому русі системи.

Запишемо співвідношення між коефіцієнтом дифузії і рухливістю. При цьому вважаємо частинки речовини сферичної форми, для яких справедливе врахування виразу Стокса як для досить в'язкої речовини

$$D = \left(\frac{RT}{N_a} \right) b, \quad (1.60)$$

де D - коефіцієнт дифузії частинок, R - універсальна газова стала, T - температура системи, N_a - число Авогадро, b - рухливість

частинки. Цей вираз в історії дістав назву – співвідношення Ейнштейна.

Виведемо вираз для середнього зміщення частинок суспензії, в результаті теплового руху. Для виведення цього виразу введемо елементарний проміжок часу. Що задовольняє двом умовам: з одного боку ця величина настільки мала, що за цей проміжок зміни характеристик системи незначні і ними можна відповідно знехтувати; з іншого боку, він достатньо великий, за який можна розглядати два послідовних зіткнення частинок як незалежні одна від одної події.

Після цього приходимо до виразу, що характеризує середнє значення зміщення L частинки в результаті теплового руху:

$$L = \sqrt{2Dt} \quad (1.61), \quad L = \sqrt{x^2} \quad (1.62)$$

тобто середнє зміщення пропорційне \sqrt{t} , (x - зміщення частинки вздовж вісі X , x' - середнє зміщення частинки вздовж вісі OX). Відповідно в трьох вимірному просторі середнє зміщення частинки від початкової точки рівне $L\sqrt{3}$.

Запитання для повторення

1. Які основні положення МКТ?
2. Обчисліть масу молекули азоту, кисню, кухонної солі.
3. Якими експериментальними дослідженнями підтверджуються основні положення МКТ?
4. Чим пояснюється проникність повітря у воду?
5. Чому дим «зникає» у повітрі?
6. Які гази називають ідеальними?
7. Що таке параметри стану?
8. Сформулюйте основні закони ідеальних газів.
9. У чому суть та відмінність термодинамічного і статистичного методів?
10. Чому динамічний опис системи багатьох частинок нездійснений із технічної, некорисний з теоретичної та непотрібний з практичної точок зору?
11. Яке молекулярно-кінетичне тлумачення абсолютної температури? В чому його обмеженість?

12. Яке тіло вибрано у якості термометричного в абсолютній термодинамічній шкалі температур? Які переваги вибору?
13. За скількома реперними точками визначається абсолютна термодинамічна шкала температур в системі СІ?
14. Назвіть реперні точки в Міжнародній практичній шкалі температур?
15. Якими термометрами та методами вимірюють температури в різних інтервалах?
16. Як ви розумієте імовірність стану?
17. Якими величинами характеризуються макро- та мікростани газу?
18. Чому ми говоримо про середні величини швидкості руху молекул та кінетичної енергії, а не про дійсні їх значення?
19. Як змінюється розподіл Максвелла з ростом температури?
20. Чим обумовлено існування максимуму на кривій, що характеризує розподіл Максвелла?
21. Звідки слідує, що у стані рівноваги всі частини системи мають одну і ту ж температуру?
22. Який фізичний зміст сталої Больцмана?
23. Проведіть спостереження за броунівським рухом, користуючись розчином туші у воді.
24. Чому броунівські частинки повинні бути відносно малими?
25. При піднятті частинок у полі тяжіння їх кінетична енергія зменшується. Чому при цьому температура у полі тяжіння у стані рівноваги не залежить від висоти?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. У балон компресором нагнітають повітря. Температура всередині балона 320К. До якої густини можна довести повітря у балоні, якщо запобіжний клапан, що закриває отвір у $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, удержується силою 60 Н. Атмосферний тиск $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Повітря вважати ідеальним газом з молекулярною масою $29 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Розв'язання

Скористаємося рівнянням $p = \frac{P_{\text{ц}}}{RT}$. P – максимальний тиск повітря у балоні. Він є сумою атмосферного тиску P_0 та тиску, який

чинить сила F на клапан: $P = P_0 + \frac{F}{S}$. Шукана густина повітря:

$$\rho = \frac{(P_0 + \frac{F}{S})\mu}{RT}. \text{ Обчислення виконуємо в системі СІ:}$$

$$\rho = \frac{(1,1 \cdot 10^5 + \frac{60}{1,2 \cdot 10^{-5}})29 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 320} = 55,7 \text{ кг/м}^3.$$

▲▲▲

▼▼▼

Задача 2. Яка частина молекул має кінетичну енергію поступального руху, що перевищує подвоєну середню кінетичну енергію поступального руху?

Розв'язання

Середньою кінетичною енергією володіє молекула, яка рухається із середньою квадратичною швидкістю. Тому швидкість молекули, кінетична енергія якої дорівнює подвоєній середній кінетичній енергії, буде задовольняти умові: $u = \sqrt{2} \sqrt{u_{\text{КВ}}}$.

$$\text{Відносна швидкість } U = \frac{u}{u_i} = \sqrt{2} \frac{\sqrt{u_{\text{КВ}}}}{u_i}$$

$$\text{Оскільки } u_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, u_i = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \text{ то } U = \sqrt{2} \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{3} = 1,73.$$

За графіком рис. 1.23 значенню 1,73 відповідає число 0,11. Отже, число молекул, кінетична енергія яких перевищує подвоєну середню кінетичну енергію, складає 11 % від загального числа молекул.

ЗМ 2. Явища переносу. Реальні гази

2.1. Середній шлях вільного пробігу

Молекули газу, хаотично рухаючись, стикаються між собою. Між двома послідовними зіткненнями рухаються прямолінійно. Шлях між двома послідовними зіткненнями позначають λ і називають **шляхом вільного пробігу**. Одна і та ж молекула може мати різний шлях вільного пробігу. Завдяки великому числу молекул та хаотичності їх руху, можна говорити про середній шлях вільного пробігу молекул λ_c . Введемо наступні спрощення:

- 1) молекули однакові, мають форму кульок;
- 2) рухається лише одна, розглядувана молекула, решта знаходиться в стані спокою;
- 3) молекули після зіткнення не змінюють напрямку руху, удар вважається абсолютно пружним.

Позначимо r — радіус молекули, v — середня арифметична швидкість молекули. Знайдемо скільки зіткнень з іншими молекулами зазнає рухома молекула за одиницю часу. Очевидно, рухома молекула при своєму русі зачепить всі ті молекули, центри яких знаходяться від центра рухомої на відстані $2r$ або меншій.

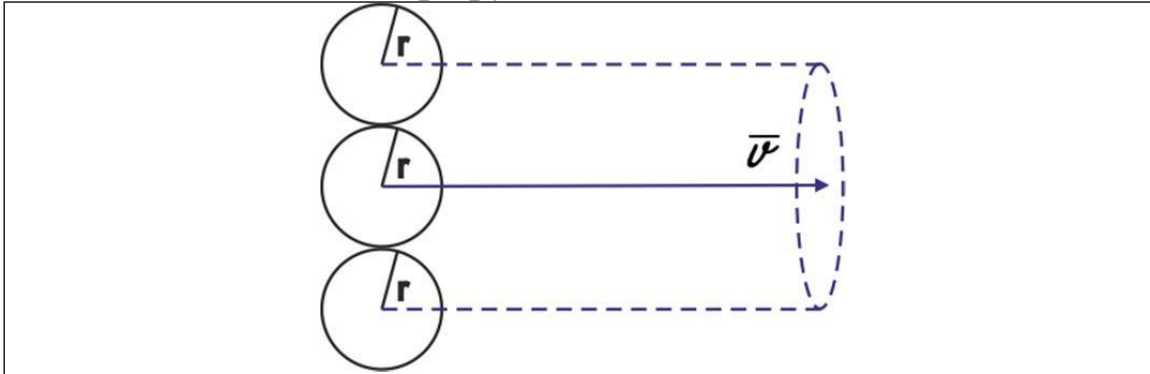


Рис. 2.1 До виведення формули середнього шляху вільного пробігу

Кількість зіткнень z буде пропорційна концентрації n , об'єму V циліндра радіуса $2r$ і висотою v :

$$z = n \cdot V - \text{кількість зіткнень}$$

$$z = 4\pi \cdot r^2 \cdot n \cdot v \quad (2.1)$$

Більш точна теорія, яка враховує рух всіх молекул дає результат, який відрізняється на $\sqrt{2}$, тобто

$$z = 4\sqrt{2}\pi \cdot r^2 \cdot n \cdot v \quad (2.2)$$

Тоді середній шлях вільного пробігу λ_c — це шлях пройдений частинкою за одиницю часу поділений на кількість зіткнень

$$\lambda_c = \frac{s}{z} = \frac{v \cdot t}{z} = \frac{v}{4\sqrt{2}\pi \cdot r^2 \cdot n \cdot v} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi \cdot r^2 \cdot n} \quad (2.3)$$

Розміри молекул — це величини порядку $\sim 10^{-8}$ см; концентрація газу при нормальних умовах $\sim 3 \cdot 10^{19}$; швидкість молекул $\sim 5 \cdot 10^4$ см/с. Використаємо наведені вище формули та отримаємо, що число зіткнень молекули газу за одиницю часу є число порядку $z \approx 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Видно, що молекула при нормальних умовах може мати кілька мільярдів зіткнень за секунду.

З останньої формули видно, що середній шлях вільного пробігу молекул λ_c обернено пропорційний концентрації, а отже і тиску газу. Абсолютне значення середнього шляху вільного пробігу молекул залежить від їх діаметру $d=2r$.

Знаючи концентрацію молекул експериментально визначивши середній шлях вільного пробігу λ_c , можна обчислити радіус чи діаметр молекули. Такі величини називаються **ефективним радіусом чи діаметром молекули**. Треба мати на увазі, що знайдені таким чином діаметри не є точними розмірами молекул. Перш за все молекули не є правильними кульками; процес не зовсім схожий на зіткнення пружних кульок. Молекули – складні системи. Сили взаємодії, які виникають на близьких відстанях, носять складний характер. У результаті дії цих сил швидкості молекул змінюють свій напрямок. Величина πr^2 називається **ефективним перерізом** молекули.

Наближений характер розрахунків привів до формул, згідно з якими λ_c не залежить від температури при сталому об'ємі. З підвищенням температури середній шлях вільного пробігу дещо зростає. Якщо позначити λ_0 - середній шлях вільного пробігу, визначений за останньою формулою, то дійсний середній шлях вільного пробігу λ_c при температурі T буде визначатись:

$$\lambda_c = \lambda_0 \frac{T}{C+T}, \quad (2.4)$$

де C – стала Сьозерленда, постійна для даного газу; визначається з експерименту.

Приведемо деякі числові дані. У таблиці подані характеристики деяких газів при нормальних умовах.

Таблиця 2.1

Середній шлях вільного пробігу λ_c та ефективний діаметр молекул та атомів d (см)

Газ	$\lambda_c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^{-8}$
Водень, H_2	1,123	2,3
Азот, N_2	0,599	3,1
Кисень, O_2	0,647	2,9
Гелій, He	1,798	1,9
Аргон, Ar	0,666	3,6

Для повітря середній шлях вільного пробігу λ_c при нормальних умовах можна вважати рівним $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ см. Тоді значення λ_c для різних тисків приведені у таблиці.

Таблиця 2.2

Середній шлях вільного пробігу молекул повітря при різних тисках

Тиск, мм рт. ст.	Середній шлях вільного пробігу, см
760	$7 \cdot 10^{-6}$
1	$5 \cdot 10^{-3}$
0,01	$5 \cdot 10^{-1}$
10^{-4}	$5 \cdot 10$
10^{-6}	$5 \cdot 10^3$

З таблиці видно, що у сильно розрідженому газі середній шлях вільного пробігу молекул досягає великих значень - величини у кілька десятків метрів.

2.2. Явища переносу

Явища переносу – це такі явища, які обумовлені хаотичним рухом молекул, до них відносяться дифузія, внутрішнє тертя і теплопровідність. При дифузії переноситься маса, при внутрішньому терті – кількість руху, при теплопровідності – енергія.

2.2.1. Дифузія

Дифузія - це проникнення молекул з однієї частини простору в іншу за рахунок хаотичного руху молекул в результаті чого переноситься маса. Дифузія відбувається доти, доки існує градієнт густини.

Ми будемо розглядати явище самодифузії, коли перемішуються молекули одного й того ж газу. Експеримент показав наступне

$$dM = -D \left(\frac{d\rho}{dx} \right) ds \cdot dt \quad (2.4)$$

Формула (2.4) – закон Фіка. D - коефіцієнт дифузії.

$\frac{d\rho}{dx}$ – градієнт густини. Знак “-“ показує, що дифузія відбувається в сторону зменшення густини.

Фізичний зміст коефіцієнта дифузії: D чисельно дорівнює масі речовини, яка переноситься через одиничну площадку за одиницю

часу при градієнті густини рівному одиниці, при умові, що дифузія йде нормально до площадки.

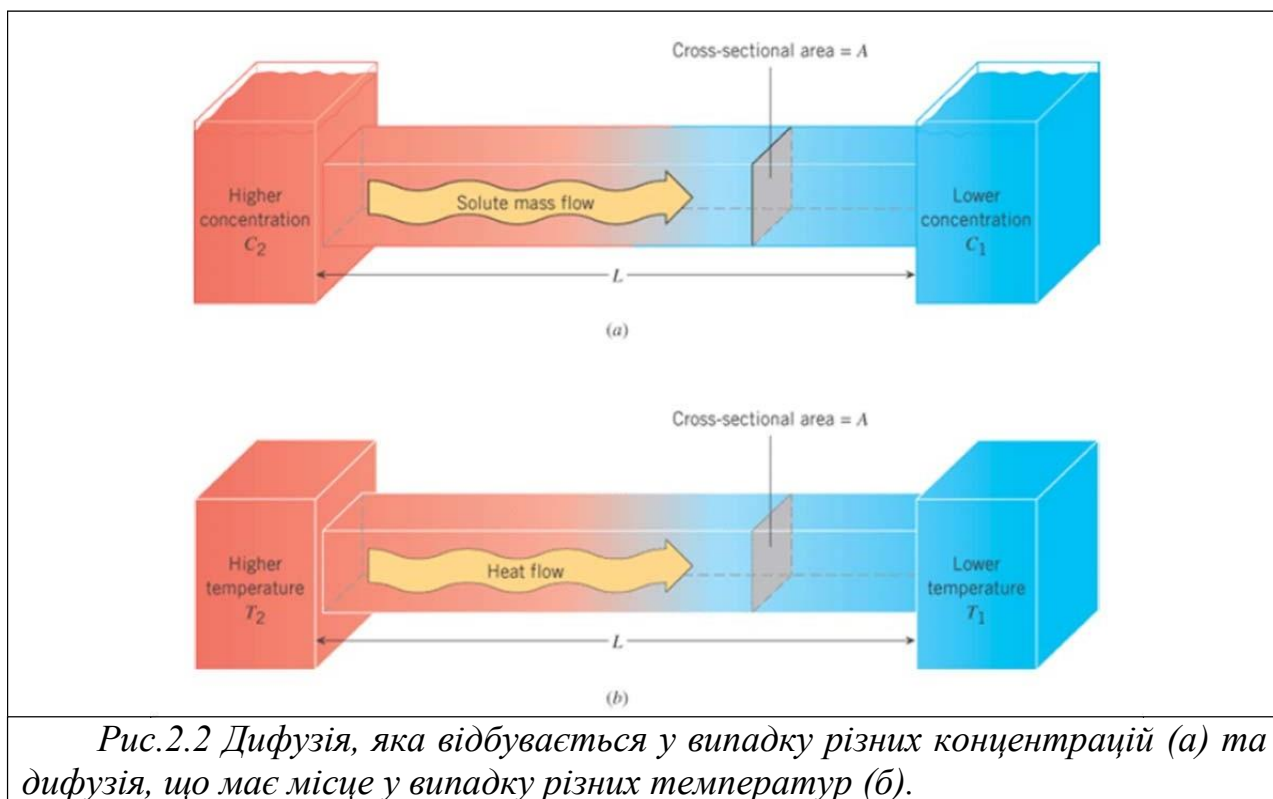


Рис.2.2 Дифузія, яка відбувається у випадку різних концентрацій (а) та дифузія, що має місце у випадку різних температур (б).

Користуючись основними положеннями молекулярно-кінетичної теорії, виведемо формулу (2.4).

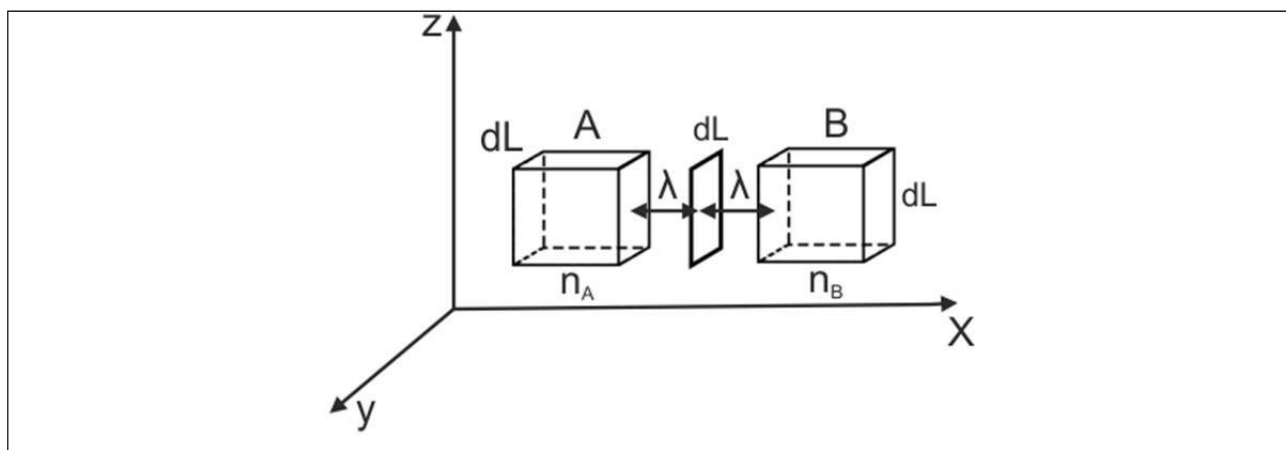


Рис.2.3 До виводу формул явищ переносу

Позначимо n_A – концентрація молекул в першому кубу, n_B – концентрація молекул в другому кубу. dL – сторона кубика. Тоді N_A – загальна кількість молекул в першому кубу $N_A = n_A dL^3$. N_B – загальна кількість молекул в другому кубу $N_B = n_B dL^3$.

$\delta t = \frac{dl}{u_a}$ – час, за який всі молекули вийдуть з кубика. Оскільки всі напрямки рівноймовірні, то кількість молекул, які рухаються у вибраному напрямку з першого кубика в другий і навпаки можна визначити за формулами:

$$N'_A = \frac{1}{6} n_A \cdot dl^3 \cdot \frac{u_a}{dl} dt = \frac{1}{6} n_A \cdot dl^2 \cdot u_a \cdot dt = \frac{1}{6} n_A \cdot u_a \cdot s \cdot dt$$

$$N'_B = \frac{1}{6} n_B \cdot dl^3 \cdot \frac{u_a}{dl} dt = \frac{1}{6} n_B \cdot dl^2 \cdot u_a \cdot dt = \frac{1}{6} n_B \cdot u_a \cdot s \cdot dt$$

Вздовж осі ОХ через площадку ds за деякий час dt переноситься маса, яку можна обчислити, помноживши масу однієї молекули m_0 на їх кількість:

$$dM_A = m_0 \cdot N'_A = \frac{1}{6} m_0 \cdot n_A \cdot u_a \cdot ds$$

$$dM_B = m_0 \cdot N'_B = \frac{1}{6} m_0 \cdot n_B \cdot u_a \cdot ds$$

Загальна маса газу:

$$dM = dM_A - dM_B = \frac{1}{6} m_0 \cdot u_a (n_A - n_B) \cdot ds \quad (2.5)$$

$$n_A - n_B = \frac{dn}{dx} \cdot 2\lambda_c - \text{зміна концентрації на шляху } 2\lambda_c \quad (2.6)$$

$$dM = -\frac{1}{3} m_0 \cdot \frac{dn}{dx} \cdot 2\lambda_c \cdot u_a \cdot ds$$

Загальна маса газу, яка переноситься через площадку ds за час dt

$$dM = -\frac{1}{3} \lambda_c \cdot u_a \cdot \frac{d\rho}{dx} \cdot ds \cdot dt \quad (2.7)$$

Порівнявши формули (2.4) і (2.7) одержимо:

$$D = \frac{1}{3} u_a \cdot \lambda_c \quad (2.8)$$

u_a – середня арифметична швидкість.

Ці формули можна використовувати і для суміші газів, але якщо ефективні діаметри їх молекул є близькими за значенням.

У випадку взаємної дифузії двох різних газів під d розуміють середній діаметр молекул обох газів:

$$d = \frac{1}{2} (d_1 + d_2).$$

Якщо молекули взаємно дифундуючі газів мають різні маси, то закон Фіка має більш складний вигляд, але загальний характер залишається тим же.

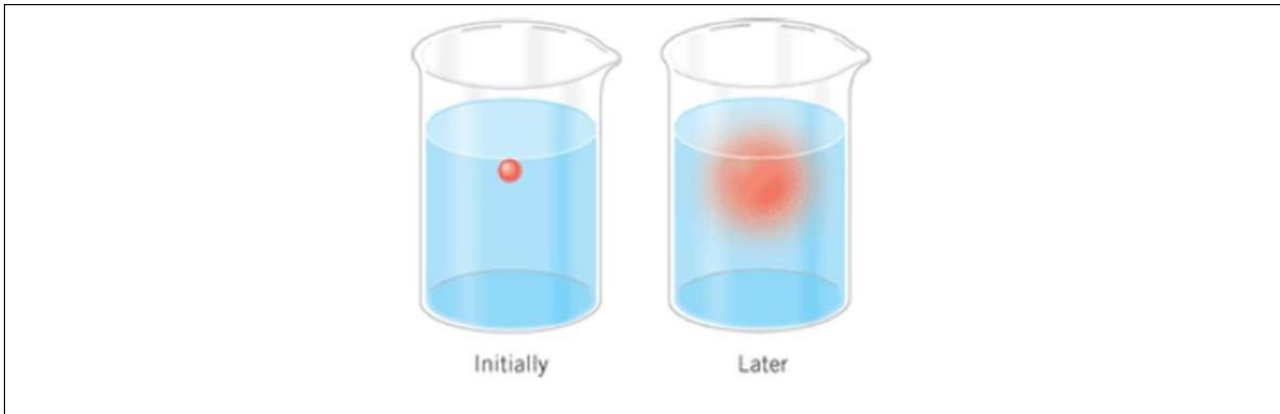


Рис. 2.4 Краплинка чорнила у воді розпливається завдяки дифузії

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!



Conceptual Example 7

Why Diffusion Is Relatively Slow

In Example 1 we have seen that a gas molecule has a translational rms speed of hundreds of meters per second at room temperature. At such a speed, a molecule could travel across an ordinary room in just a fraction of a second. Yet, it often takes several seconds and sometimes minutes, for the fragrance of a perfume to reach the other side of a room. Why does it take so long?

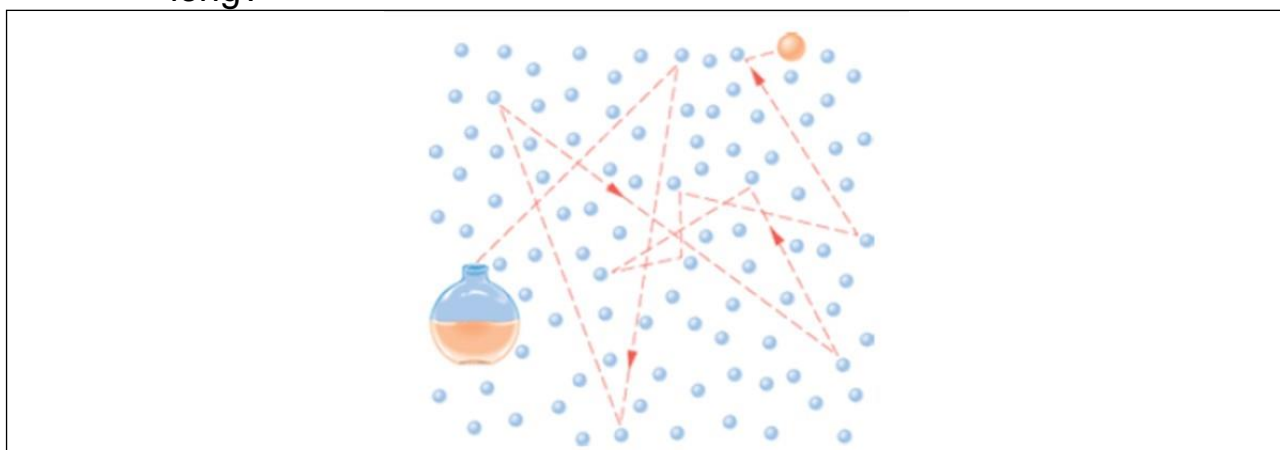


Рис. 2.5 Дифузія відбувається відносно повільно через багатократне відбивання від молекул газу

Reasoning and Solution

When a perfume molecule diffuses through air, it makes millions of collisions each second with air molecules. As Figure 2.5 illustrates, the speed and direction of motion change abruptly as a result of each collision. Between collisions, the perfume molecule moves in a straight line at a constant speed. Although a perfume molecule does move very fast between collisions, it wanders only slowly away from the bottle because of the zigzag path resulting from the collisions. It would take a long time for a molecule to diffuse in this manner across a room. Usually, however, convection currents are present and carry the fragrance across the room in a matter of seconds or minutes.



2.2.2. Внутрішнє тертя в газах

Пояснимо на основі МКТ виникнення сил тертя у газах. При переміщенні шарів газу з різними швидкостями між шарами виникають сили: більш швидкий шар прискорює сусідній з ним більш повільний шар і навпаки, більш повільний шар затримує більш швидкий. Сили внутрішнього тертя, які виникають при цьому, є дотичними до шарів газу.

Емпірично було записано формулу:

$$F = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right) ds \quad (2.9)$$

Формула (2.9) - закон Ньютона.

η - коефіцієнт внутрішнього тертя або коефіцієнт в'язкості.

u – швидкість течії шару газу, що переміщується перпендикулярно до осі X , $\left(\frac{du}{dz}\right)$ – градієнт швидкості.

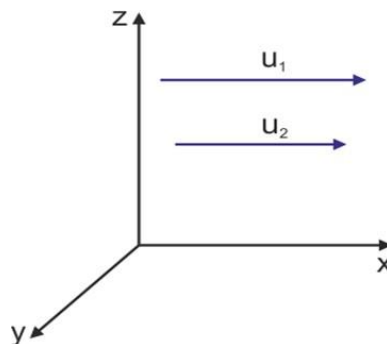


Рис. 2.6 До виведення формул внутрішнього тертя

Виведемо (2.9) на основі основних положень МКТ.

T — const, v — const, n — const, u_1 та u_2 — швидкість переносного руху молекул в першому шарі та другому відповідно. Загальна кількість молекул:

$$N = n \cdot dl^3$$

Внаслідок хаотичного руху $\frac{1}{6}$ від усіх молекул рухаються в одному напрямку. Врахуємо, що час $\delta t = \frac{dl}{u_a}$, який враховує можливість проходження всіх молекул з кубика через площадку, Тоді за деякий час dt через площадку ds пройде dN молекул:

$$dN = \frac{1}{6} n \cdot dl^3 \cdot \frac{u}{dl} \cdot dt = \frac{1}{6} n \cdot u \cdot ds \cdot dt \quad (2.10)$$

Механізм внутрішнього тертя полягає в переносі імпульсу молекулами одного шару газу в інший. Щоб знайти імпульс потрібно кількість молекул помножити на масу однієї молекули і на швидкість:

$$dK_1 = \frac{1}{6} n \cdot m_0 \cdot u \cdot u_1 \cdot ds \cdot dt$$

$$dK_2 = \frac{1}{6} n \cdot m_0 \cdot u \cdot u_2 \cdot ds \cdot dt$$

$$dK = dK_2 - dK_1 = \frac{1}{6} n \cdot m_0 \cdot u \cdot (u_1 - u_2) \cdot ds \cdot dt \quad (2.11)$$

$$u_1 - u_2 = \frac{du}{dz} \cdot 2\lambda_c \quad (2.12)$$

$$dK = -\frac{1}{3} \rho \cdot u \cdot \lambda_c \left(\frac{du}{dz} \right) ds \cdot dt \quad (2.13)$$

Згідно другого закону Ньютона:

$$F = \frac{dK}{dt} = -\frac{1}{3} \rho \cdot u \cdot \lambda_c \left(\frac{du}{dz} \right) ds \quad (2.14)$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \cdot u \cdot \lambda_c \quad (2.15)$$

Як показує аналіз формули, коефіцієнт внутрішнього тертя для газів не залежить від концентрації, тобто не залежить від тиску та густини газу. Це важливий результат. Можна змінювати

тиск у широких межах, а коефіцієнт в'язкості буде залишатись сталим.

Цей результат обумовлений наступним: при пониженні тиску зменшується концентрація, а отже зменшується число частинок, які переносять імпульс з одного шару у інший. Але зате зростає шлях вільного пробігу молекул. Завдяки цьому молекули попадають у даний шар без зіткнень із більш далекого шару, який рухається із швидкістю, що більше відрізняється. У результаті цих двох причин, які протилежно впливають, імпульс, що переноситься із шару в шар, залишається сталим.

2.2.3. Теплопровідність

Передача тепла можлива двома шляхами за рахунок теплопровідності, яка визначається хаотичним рухом молекул і за рахунок конвекції, яка визначається рухом об'ємів газу внаслідок зміни густини з температурою. Ми розглядаємо явище теплопровідності.

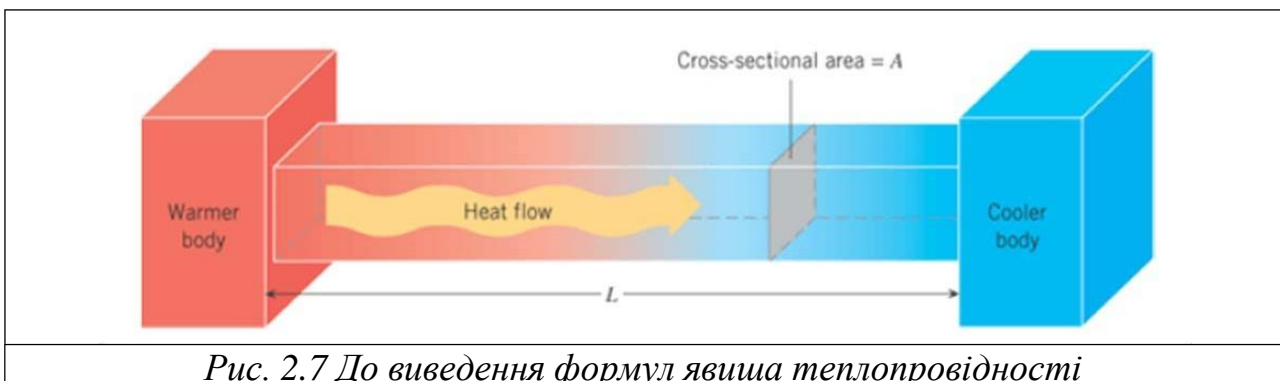


Рис. 2.7 До виведення формул явища теплопровідності

Емпірично записано формулу:

$$dQ = -\kappa \frac{dT}{dx} \cdot ds \cdot dt \quad (2.16)$$

(2.16) – закон Фур'є.

κ – коефіцієнт теплопровідності. Знак „—” означає, що тепло передається від більш нагрітого до менш нагрітого шару.

$\left(\frac{dT}{dx} \right)$ – градієнт температури.

Фізичний зміст коефіцієнта теплопровідності: κ – чисельно дорівнює тій кількості теплоти, що проходить через одиничну площадку перпендикулярно до неї, за одиницю часу при градієнті температури рівному одиниця.

З молекулярно-кінетичної точки зору процес теплопровідності полягає у тому, що молекули із більш гарячого шару, де вони мають більшу середню кінетичну енергію, проникаючи у більш холодний шар, передають його молекулам частину своєї енергії. І навпаки, молекули із більш холодного шару, попадаючи у більш гарячий, отримують від його молекул деяку кількість кінетичної енергії. У результаті, більш гарячий шар охолоджується, а більш холодний – нагрівається. Перенос кількості теплоти означає з молекулярно-кінетичної точки зору, перенос через площадку певної кількості кінетичної енергії хаотичного руху молекул.

Виведемо (2.16) на основі основних положень МКТ.

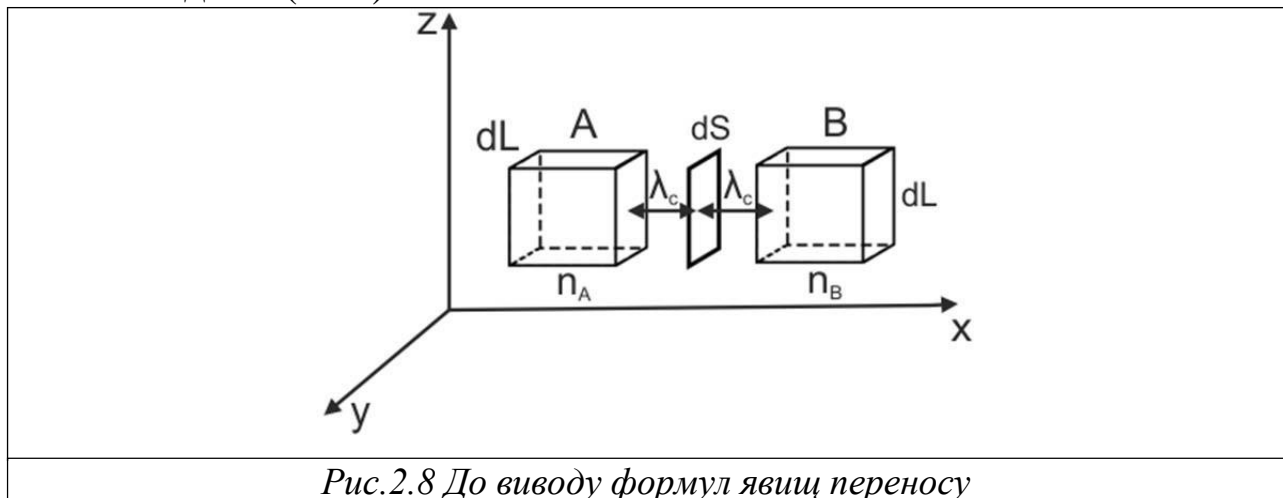


Рис.2.8 До виводу формул явищ переносу

Загальна кількість молекул в кубіку А: $N_A = n_A dL^3$, у кубіку В: $N_B = n_B dL^3$. За деякий час $\delta t = \frac{dL}{u_A}$ всі молекули з кубіка А будуть рухатись до площадки і за деякий час $\delta t = \frac{dL}{u_B}$ всі молекули з кубіка В будуть рухатись до площадки. Тоді за час dt з кубіка А в кубік В перейде

$$dN_A = \frac{1}{6} n_A \cdot u_A \cdot ds \cdot dt$$

і в протилежному напрямку

$$dN_B = \frac{1}{6} n_B \cdot u_B \cdot ds \cdot dt$$

Енергія кожної молекули в кубіку А:

$$E_A = \frac{1}{2} k T_A,$$

а в кубіку В:

$$E_B = \frac{i}{2} k T_B$$

Тоді кількість теплоти, яку переносять молекули з кубиків через площадку:

$$dQ_A = E_A \cdot dN_A = \frac{1}{6} n_A \cdot u_A \cdot \frac{i}{2} k T_A \cdot ds \cdot dt$$

$$dQ_B = E_B \cdot dN_B = \frac{1}{6} n_B \cdot u_B \cdot \frac{i}{2} k T_B \cdot ds \cdot dt$$

$$dQ = dQ_A - dQ_B = \frac{1}{6} \cdot \frac{i}{2} k (n_A u_A T_A - n_B u_B T_B) ds \cdot dt \quad (2.17)$$

Проаналізуємо залежність концентрації і швидкості від температури:

$$n \sim \frac{1}{T}; \quad u \sim \sqrt{T}; \quad n \cdot u \sim \frac{\sqrt{T}}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$$

$$n_A u_A \sim \frac{1}{\sqrt{T_A}}; \quad n_B u_B \sim \frac{1}{\sqrt{T_B}}$$

Отже, добуток nu не сильно змінюється з температурою і у випадку, якщо різниця температур між двома шарами не дуже велика, що має місце на практиці, то

$n_A u_A \approx n_B u_B \approx nu$, тоді

$$dQ = \frac{1}{6} \cdot \frac{i}{2} k \cdot nu (T_A - T_B) ds \cdot dt$$

$$T_B - T_A = \frac{dT}{dx} \cdot 2\lambda_c$$

$$dQ = -\frac{1}{3} \cdot \frac{i}{2} k nu \left(\frac{dT}{dx} \right) \lambda_c \cdot ds \cdot dt \quad (2.18)$$

Зробимо перетворення, в останній формулі помножимо і поділимо на масу однієї молекули, і на число Авогадро:

$$dQ = -\frac{1}{3} \cdot \frac{i}{2} k nu \left(\frac{dT}{dx} \right) \lambda_c \cdot ds \cdot dt \cdot \frac{m_0}{m_0} \cdot \frac{N_A}{N_A} \Rightarrow$$

$$m_0 n = \rho; \quad k N_A = R; \quad m_0 N_A = \mu;$$

$$\frac{i}{2} \cdot \frac{R}{\mu} = C_V - \text{питома теплоємність при сталому об'ємі.}$$

$$dQ = -\frac{1}{3} u \cdot \lambda_c \cdot \rho \cdot C_V \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right) ds \cdot dt \quad (2.19)$$

$$\square = \frac{1}{3} u \cdot \lambda_c \cdot c \cdot C_V \quad (2.20)$$

Коефіцієнт теплопровідності, як і коефіцієнт в'язкості, не залежить від тиску газу. Це знову ж таки витікає з того, що густина є прямо пропорційна, а середній шлях вільного пробігу обернено пропорційний до тиску; швидкість та питома теплоємність від тиску не залежать. Однак, при дуже низьких тисках коефіцієнт теплопровідності починає залежати від тиску.

У вираз для коефіцієнтів усіх трьох явищ переносу входить значення середнього шляху вільного пробігу молекули. Значить його можна визначити за числовими значеннями коефіцієнтів явищ переносу. А вже звідси знайти ефективний діаметр молекул. Однак, якщо обчислити для якогось газу ефективний діаметр молекул за числовими значеннями коефіцієнтів D , η , χ , то отримаємо значення, які будуть відрізнятися. Ця різниця пояснюється приблизним характером теорії.

Приблизний характер теорії проявляється і у наступному: відношення χ/η повинно дорівнювати C_V . У дійсності це відношення відрізняється на коефіцієнт, який залежить від природи газу. Причому, для одноатомних газів цей коефіцієнт дорівнює 2,5, а для двоатомних – 1,9.

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!



Example 8

Water Given Off by Plant Leaves

Large amounts of water can be given off by plants. It has been estimated, for instance, that a single sunflower plant can lose up to a pint of water a day during the growing season. Figure 2.9 shows a cross-sectional view of a leaf. Inside the leaf, water passes from the liquid phase to the vapor phase at the walls of the mesophyll cells. The water vapor then diffuses through the intercellular air spaces and eventually exits the leaf through small openings, called stomatal pores.

The diffusion constant for water vapor in air is $D = 2,4 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{s}$.

A stomatal pore has a cross-sectional area of about $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ and a length of about $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. The concentration of water vapor on the interior side of a pore is roughly $C_2 = 0,022 \text{ kg/ m}^3$, while that on the outside is approximately $C_1 = 0,011 \text{ kg/ m}^3$. Determine the mass of water vapor that passes through a stomatal pore in one hour.

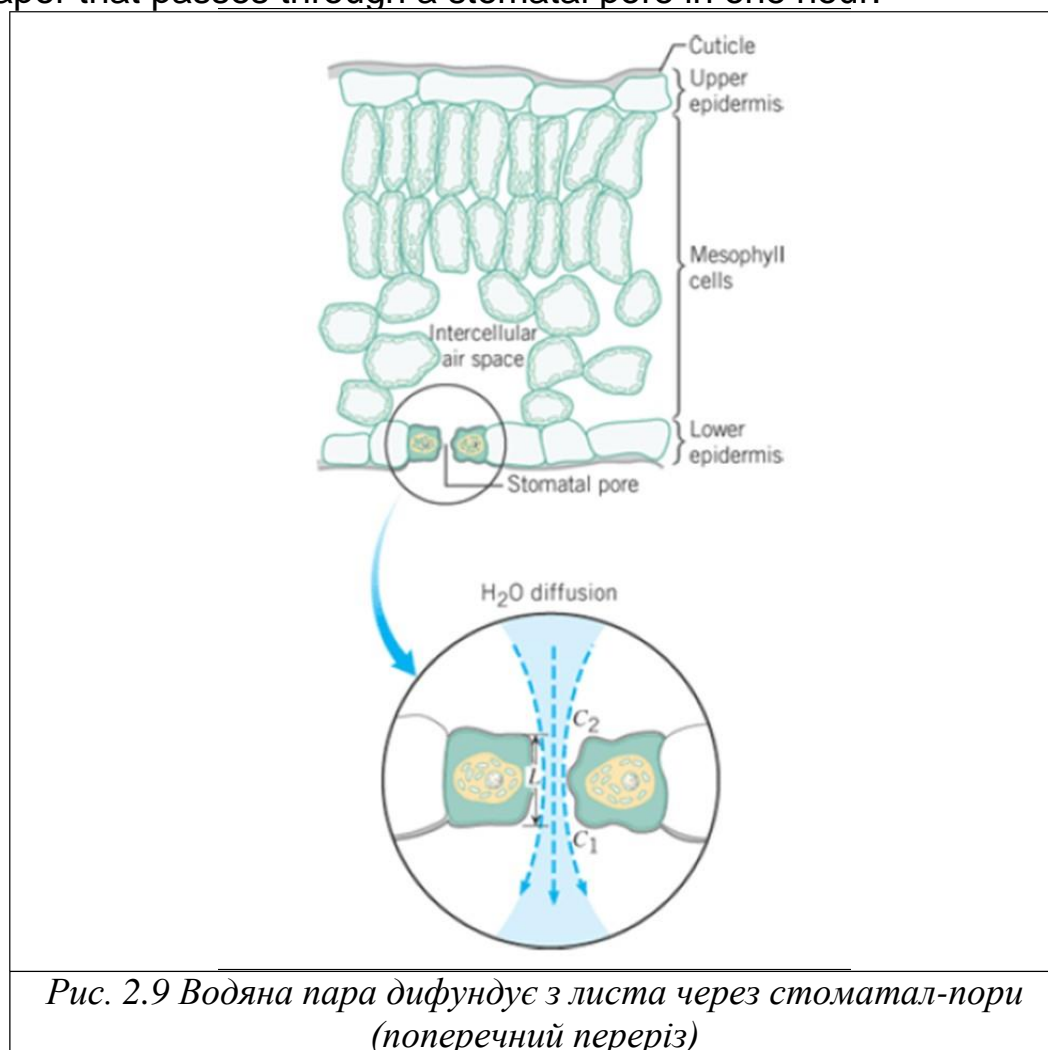


Рис. 2.9 Водяна пара дифундує з листа через стоматал-пори (поперечний переріз)

Reasoning and Solution

Fick's law of diffusion shows that

$$m = \frac{2,4 \cdot 10^5 \cdot 8 \cdot 10^{-11} \cdot (0,022 - 0,011) \cdot 3600}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$$

This amount of water may not seem significant. However, a single leaf may have as many as a million stomatal pores, so the water lost by an entire plant can be substantial.



!!! Перевір своє розуміння Check Your Understanding 4

The same solute is diffusing through the same solvent in each case referred to in the table below, which gives the length and cross-sectional area of the diffusion channel. In each case, the concentration

difference between the ends of the diffusion channel is the same. Rank the diffusion rates (in kg/s) in descending order (largest first).

	Length	Cross-Sectional Area
(a)	$\frac{1}{2}L$	A
(b)	L	$\frac{1}{2}A$
(c)	$\frac{1}{3}L$	2A

2.3. Поняття про вакуум та його застосування

Розріджені гази

Розріджені гази у природі трапляються досить часто. Досить згадати, що майже весь космічний простір заповнений дуже розрідженим газом. Розрідження можна спостерігати і в земних умовах. Так багато тварин та комах (мухи, павуки, молюски, п'явки) мають властивість присмоктуватися до предметів, створюючи розрідження між певними органами та предметами. Вода під час пиття попадає у рот завдяки тому, що у ротовій порожнині створюється розрідження.

У розрідженому просторі значною мірою змінюються властивості багатьох речовин і напрям технологічних процесів. Так, гаряча вода у розрідженому просторі дуже швидко охолоджується, тверді тіла інтенсивно випаровуються.

Людина навчилася штучно створювати розрідження та широко його застосовувати у промисловості, сільському господарстві, медицині та інших галузях народного господарства та науки.

Вакуум

Із зменшенням тиску зменшуватиметься і число зіткнень, а довжина вільного пробігу збільшуватиметься. При досить великому розрідженні молекули або зовсім не стикаються, або дуже рідко. Число зіткнень у такому разі значно менше за число ударів молекул об стінки і довжина пробігу дорівнюватиме лінійним розмірам посудини або буде більша за них. Такий стан газу називають *ультрарозрідженим*. З поняттям ультра розрідження щільно пов'язане поняття вакууму.

Вакуумом називається стан газу при тисках більш низьких за атмосферний. Розрізняється:

- низький вакуум $10^2 \leq P \leq 10^5$ Па,
- середній вакуум $10^{-1} < P < 10^2$ Па,
- високий вакуум $10^{-5} < P < 10^{-1}$ Па,
- над високий вакуум $P < 10^{-5}$ Па.

Поняття вакууму можна використовувати як у посудині, так і у відкритому просторі.

Вакуумом називається середовище в якому середній шлях вільного пробігу молекули набагато більший за розмір посудини. Якщо ж розміри посудини вибирати все менші, то при все більших тисках λ зрівняється з розмірами посудини. Наприклад, в пористих тілах тиск 10^5 Па вже є вакуумом з тієї причини, що розміри пор порядку 10^{-5} см.

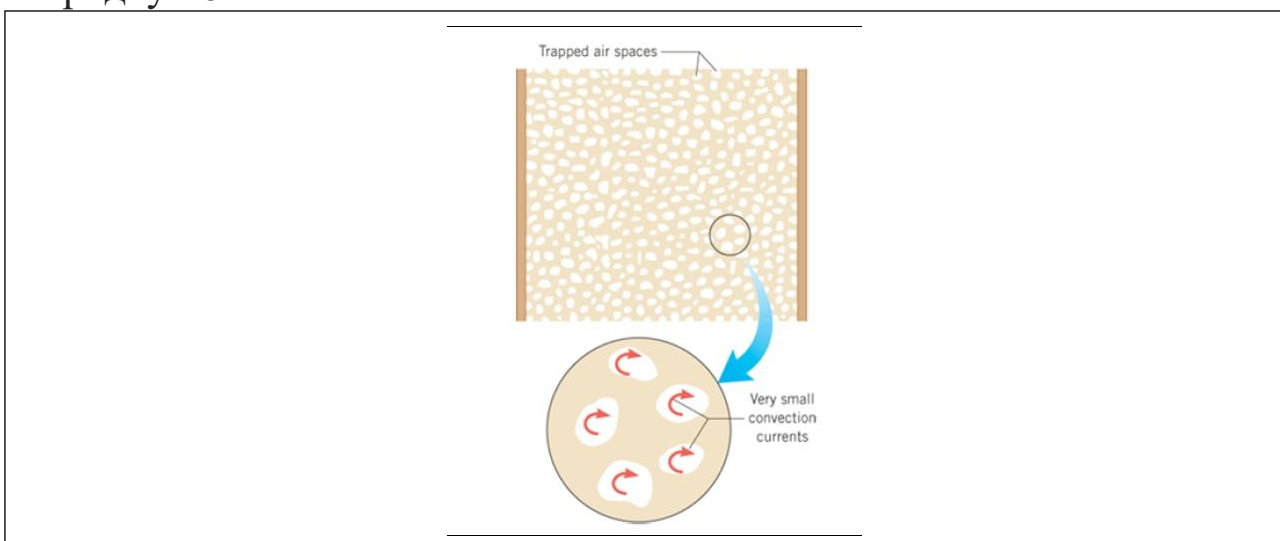


Рис. 2.10 Пінополістирол є відмінним теплоізолятором, тому що він містить багато маленьких повітряних просторів. Ці невеликі простори інгібують передачу тепла за допомогою конвекції струмів, а саме повітря має дуже низьку теплопровідність

Явища які обумовлені хаотичним рухом молекул, які залежать від співударянь, тобто явища переносу, у вакуумі будуть протікати по іншому.

Розглянемо, наприклад, явище теплопровідності при атмосферному тиску $\kappa = \frac{1}{3} n c \mu v$ Проаналізуємо $\kappa = f(P)$,

$$P = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}; \quad \kappa \sim G f(P); \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

$$P = nkT; \quad P = c \frac{RT}{\mu}; \quad \lambda \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{P}; \quad c \sim P; \quad C_V \sim G f(P);$$

$$\lambda \cdot c \sim G f(P); \quad \kappa \sim G f(P) .$$

При нормальному і вищих тисках κ не залежить від тиску. Дослідимо тепер причини залежності коефіцієнта теплопровідності від тиску при нижчих тисках.

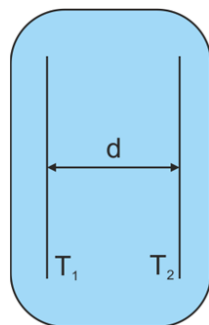


Рис.2.11 До питання про теплопровідність при низьких тисках

Візьмемо посудину у якій є дві пластини з різними температурами на відстані d одна від одної. Нехай $T_1 \gg T_2$. У посудині міститься газ, який шляхом теплопередачі передає тепло від більш нагрітої до менш нагрітої пластини. Поки середній шлях вільного пробігу молекул малий у порівнянні з відстанню між пластинами, то діє розглянутий нами механізм теплопередачі. При тиску настільки низькому, що середня довжина вільного пробігу молекул рівна або більша відстані між пластинами, механізм теплопередачі інший: молекула, вдарившись об гарячу пластину з температурою T_1 , має енергію $\frac{1}{2}kT_1$. Вона без зіткнень досягає другої пластини та віддає їй частину своєї енергії. Зрозуміло, що чим більше буде таких молекул, тим більше тепла перенесеться від пластини до пластини. При подальшому зменшенні тиску, число молекул, які переносять енергію від пластини до пластини зменшується. Шляхи ж їх залишаються без зміни, вони пролітають від пластини до пластини. Отже, при подальшому зменшенні тиску теплопровідність газу зменшується.

Таким чином, *коефіцієнт теплопровідності газу залежить від тиску, коли середній шлях вільного пробігу молекул одного порядку чи більше за відстань між тими тілами, між якими здійснюється теплопередача через газ. При $\lambda > d$ коефіцієнт теплопровідності прямо пропорційний до тиску.*



Рис. 2.12 Графік залежності коефіцієнта теплопровідності від тиску

Аналогічно пояснюється залежність коефіцієнта внутрішнього тертя газів від тиску при низьких тисках. Якщо відстань між тими поверхнями, між якими тече газ, одного порядку, або менше за середній шлях вільного пробігу молекул, то коефіцієнт внутрішнього тертя починає залежати від тиску, зменшуючись разом із тиском. Внутрішнього тертя, по суті, тут не буде. Буде зовнішнє тертя рухомого газу об стінки посудини. Це пов'язано з тим, що зміна кількості руху молекул відбувається тільки в результаті їх взаємодії із стінками, а не між собою.

Із сказаного видно, що абсолютне значення тиску, починаючи з якого коефіцієнти теплопровідності та в'язкості залежать від тиску, визначається відстанню між тими тілами, між якими відбувається перенос тепла та імпульсу.

Дифузія проходить досить швидко та визначається швидкістю теплового руху молекул.

Залежність теплопровідності від тиску при низьких тисках використовують в конструкції посудин Дюара (термосів). Термос – посудина з подвійними стінками. Повітря з простору між стінками відкачано до тих пір, що середній шлях вільного пробігу молекул значно більший за відстань між стінками. При цих умовах теплопровідність менша, ніж у випадку наявності між стінками повітря при атмосферному тиску.

Наведемо приклад застосування понижених тисків, провівши наступний розрахунок.

Відстань між стінками посудини Дюара $d = 0,8$ см. Між стінками міститься водень при температурі 300 К. Вважаючи діаметр молекул водню рівним $2,3 \cdot 10^{-8}$ см, визначити нижче якого значення повинен бути тиск водню, щоб його теплопровідність була меншою, ніж при атмосферному тиску.

Для того, щоб коефіцієнт теплопровідності водню став меншим, ніж при атмосферному тиску, середній шлях вільного

пробігу молекул водню повинен бути більшим за відстань між стінками посудини, тобто $\lambda > d$.

$$\text{Відомо, що } \lambda_c = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \cdot d^2 \cdot n}; n = \frac{P}{kT}; \text{ тоді } \lambda_c = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi \cdot d^2 \cdot P}.$$

Враховавши умову $\lambda > d$, отримаємо, що тиск повинен задовольняти умові:

$$P < \frac{kT}{\sqrt{2}\pi \cdot d^2 \cdot P}.$$

Підставимо сюди приведені числові значення та отримаємо:

$$P < 0,015 \text{ мм. рт. ст.}$$

Таким чином, тиск залишкового газу між стінками посудини Дюара повинен бути меншим за 0,015 мм. рт. ст., щоб теплопровідність виявилася пониженою.

Створюють вакуум спеціальними вакуумними установками, які складаються із насосів, приладів для контролю та вимірювання вакууму.

Запитання для повторення

1. Чому ми говоримо про середні, а не про дійсні довжини вільного пробігу молекул та число їх ударів за секунду?
2. У чому суть явищ переносу? Які умови для їх виникнення та які їх закономірності?
3. Визначте фізичний зміст коефіцієнтів явищ переносу.
4. Де у природі трапляються явища переносу?
5. Знайдіть розмірність та дайте означення коефіцієнта внутрішнього тертя в системі СІ.
6. Визначте значення коефіцієнтів явищ переносу для азоту при нормальних умовах.
7. З'ясуйте залежність коефіцієнтів явищ переносу від параметрів газу: тиск, об'єм, температура.
8. Поясніть чому ефективний діаметр молекули залежить від температури.
9. Що ви розумієте під словом «вакуум»?
10. Як відбуваються явища теплопровідності та дифузії у вакуумі?
11. Чому зовнішні частини надзвукових літаків доводиться охолоджувати за допомогою спеціальних апаратів?
12. Чому ультрарозріджений газ нагадує ідеальний газ за своїми властивостями?

13. Чому деякі сорти сталі виплавляють у вакуумі?
14. Як створюють високий вакуум?
15. Для чого в електричних лампах створюють вакуум?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Яке співвідношення між середньою міжмолекулярною відстанню і середнім шляхом вільного пробігу молекул для азоту при нормальних умовах.

Розв'язання

Шлях вільного пробігу $\bar{\lambda}$ і середня відстань \bar{l} це нетотожні величини. Співудари молекули з найближчою «сусідкою» менш ймовірна подія, ніж з віддаленою. Середній об'єм V_0 , який припадає на одну молекулу можна визначити як відношення об'єму V , що займає газ кількістю речовини 1 моль до сталої Авогадро N_A :

$$V_0 = \frac{V}{N_A}$$

Розділивши обидві частини рівняння Менделєєва-Клапейрона записаного для одного моля газу на N_A :

$$pV = RT = N_A kT, \quad (1)$$

де p - тиск газу; V - об'єм одного моля газу при даному тиску; R - молярна газова стала; N_A - стала Авогадро, k - стала Больцмана, T - температура газу за абсолютною шкалою температур, отримаємо:

$$pV_0 = kT,$$

або

$$V_0 = \frac{kT}{p} \quad (2)$$

Для визначення середньої відстані \bar{l} природно уявити, що молекули знаходяться в центрі кубиків: $\bar{l} = \sqrt[3]{V_0}$, або

$$\bar{l} = \sqrt[3]{\frac{kT}{p}}; [\bar{l}] = \sqrt[3]{\frac{\text{Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{К} \cdot \text{Н}}} = \sqrt[3]{\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{Н}}} = \text{м} \quad (3)$$

Для середньої довжини вільного пробігу $\bar{\lambda}$ теоретичні розрахунки дають наступний вираз:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (4)$$

де d - ефективний переріз молекули (для конкретної речовини береться із таблиці); n - число молекул в одиниці об'єму (при даних умовах). Виразивши n з рівняння:

$$p = nkT \quad (5)$$

і підставивши цей вираз в (4) отримаємо:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}, \quad [\bar{\lambda}] = \frac{\text{Дж} \cdot \text{К}}{\text{К} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^2}{\text{м}^2 \cdot \text{Н}} = \text{м} \quad (6)$$

Підставивши у формули (3) і (6) значення величин ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$; $T = 237 \text{ К}$; $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $d = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), отримаємо:

$$\bar{l} = \sqrt[3]{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5}} \text{ м} = 3,34 \cdot 10^{-9} \text{ м},$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (3,2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5} \text{ м} = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Визначимо відношення середнього шляху вільного пробігу молекул до середньої відстані між ними:

$$\frac{\bar{\lambda}}{\bar{l}} \approx 24.$$

Таким чином шлях вільного пробігу молекул приблизно в 24 рази більший за середню відстань між ними.

Задача 2. Як зміниться середня квадратична швидкість молекул, шлях вільного пробігу і число співударів молекули в секунду в залежності від абсолютної температури:

а) при ізохорному процесі; б) при ізобарному процесі?

Розв'язання

а) При ізохорному процесі ($V = \text{const}$)

$$\vartheta_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = A\sqrt{T},$$

де $A = \sqrt{\frac{3R}{\mu}} = \text{const},$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\vartheta^2 n_0} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} = \frac{kTV}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 RT} = \text{const};$$

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi\sigma^2 \vartheta n_0 = \sqrt{2}\pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{p}{kT} = \sqrt{2}\pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{RT}{V kT} = B\sqrt{T},$$

де $n_0 = \frac{p}{kT}, \quad p = \frac{RT}{V}, \quad B = \text{const}$

б) при ізобарному процесі ($p = \text{const}$)

$$\vartheta_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = A\sqrt{T},$$

де $A = \sqrt{\frac{3R}{\mu}} = \text{const},$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} = CT,$$

де $C = \frac{k}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p};$

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi\sigma^2 n_0 = \sqrt{2}\pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{p}{kT} = \frac{B}{\sqrt{T}},$$

де $B = const$.

Задача 3. Дві пластини площею 10^{-2} м^2 кожна поміщені в азот на відстані $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Температура однієї з пластини $0 \text{ }^\circ\text{C}$, а другої $100 \text{ }^\circ\text{C}$, причому ці температури підтримуються сталими. Кількість теплоти, яка перейшла від другої пластини до першої за 1 годину внаслідок теплопровідності газу виявилась рівною $23,7 \cdot 10^3 \text{ Дж}$. Вважаючи, що теплота не розсіюється у навколишнє середовище визначте ефективний діаметр молекули.

Розв'язання

Напишемо рівняння теплопровідності:

$$Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} S \tau, \text{ де } \chi = \frac{1}{3} \rho \vartheta \lambda C_v$$

Визначивши χ з першого рівняння і підставивши його в друге, отримаємо:

$$\frac{Q \Delta x}{\Delta T S \tau} = \frac{1}{3} \rho \vartheta \lambda C_v$$

Враховуючи, що

$$\vartheta = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0}, C_v = \frac{5R}{2\mu},$$

після підстановки і скорочення отримаємо:

$$\frac{Q \Delta x}{(T_2 - T_1) S \tau} = \frac{5}{8} \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}} \frac{5R}{\pi d^2 N_A}$$

Звідки

$$d^2 = \frac{5(T_2 - T_1) S \tau R}{3\pi N_A Q \Delta x} \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}$$

Температуру газу будемо вважати рівною середньому арифметичному значенню T_1 і T_2 .

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{273 + 373}{2} = 323 \text{ }^\circ\text{K},$$

$$d^2 = \frac{5 \cdot 100 \cdot 10^{-2} \cdot 3600 \cdot 8314 \sqrt{8314 \cdot 323}}{3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 75,6 \cdot 10^{26} \cdot 23,7 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{3,14 \cdot 28}}; d \approx \sqrt{9,2 \cdot 10^{-20}} \text{ (м)} \approx 3,02 \cdot 10^{-10} \text{ (м)}$$

2.4. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Експериментальні дослідження показали, що для реальних газів при сталій температурі $PV = G \text{ const}$. Для такого газу необхідно враховувати розміри молекул і взаємодію між ними. Молекули різних газів мають різні розміри і по-різному взаємодіють між собою, а, отже, для кожного газу повинно існувати своє рівняння, яке описує його поведінку.

Ван-дер-Ваальсом було запропоноване універсальне наближене рівняння, яке в найбільш простій і компактній формі враховує всі особливості і фізичні властивості реальних газів.

Візьмемо 1 моль реального газу. Для такої кількості ідеального газу справедливе рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$PV_{\mu} = RT \quad (2.21)$$

Позначимо b – поправку, яка враховує власний об'єм молекул, а P' – поправку, яка враховує сили притягання між молекулами реального газу. Будемо вважати, що молекули взаємодіють з найближчими сусідами. Взаємодія молекул з іншими молекулами настільки мала, що нею будемо нехтувати. Це приводить до того, що молекули в середині і на поверхні знаходяться в різних умовах.

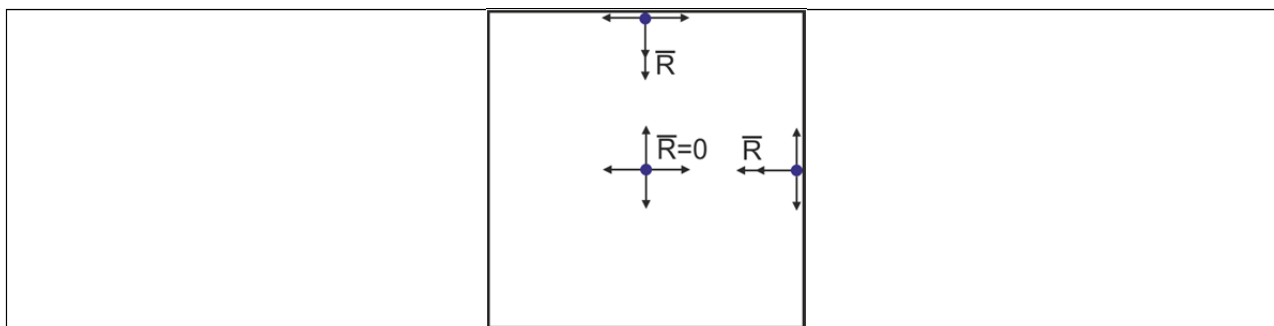


Рис. 2.13 До розуміння різниці у становищі молекул всередині та біля країв посудини

На рисунку в середині газу діють сили, які компенсуються, їх рівнодійна дорівнює нулю. Молекула біля поверхні має сусідів лише з однієї сторони, рівнодійна їх дії буде напрямлена в середину газу.

Реальний газ ніби сам себе стискує. Об'єм, який займають молекули не може бути використаний ними при русі. Врахуємо ці міркування і тоді рівняння (2.21) набере вигляду:

$$(P + P') \cdot (V_{\mu} - b) = RT \quad (2.22)$$

Знайдемо P' і b ; P' - це сила розрахована на одиницю площі з якою молекули, які знаходяться всередині газу притягають молекули біля поверхні.

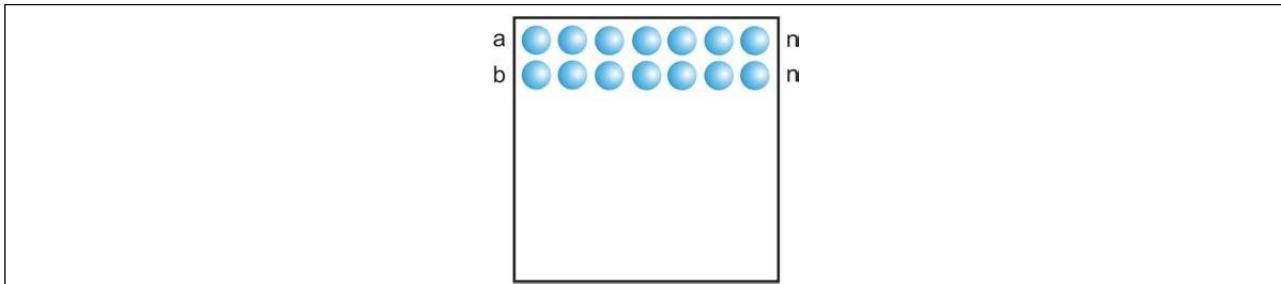


Рис. 2.14 До розуміння запису формули Ван-дер-Ваальса

n – концентрація молекул в кожному шарі;
 a – шар поверхневих молекул; b – шар сусідніх молекул.
 Концентрація однакова у всьому об'ємі.

Сила з якою взаємодіють молекули шару a з шаром b пропорційна концентрації $F \sim n$, і сила з якою взаємодіють молекули шару b з шаром a теж пропорційна концентрації $F \sim n$, тоді загальна сила пропорційна n^2 , а оскільки $P' = \frac{F}{S}$, тоді $P'' \sim n^2$.

Перейдемо від пропорційності до рівності $P'' = a''n^2$, a'' – коефіцієнт пропорційності.

$$\text{Оскільки } n = \frac{N_A}{V_\mu}; \text{ тоді } P'' = a'' \frac{N_A^2}{V_\mu^2} = \frac{a}{V_\mu^2}; \quad a = a'' N_A^2$$

a – поправка, яка залежить від природи газу і визначається емпірично (експериментально).

$$b = 4V_0N_A$$

V_0 – об'єм однієї молекули, коефіцієнт 4 враховує проміжки між молекулами при їх щільній упаковці, як той об'єм, що не може бути використаний молекулами при їх русі.

a і b – табличні величини для різних реальних газів, а рівняння (2.22) набере вигляду:

$$\left(P + \frac{a}{V_\mu^2}\right) \cdot (V_\mu - b) = RT \quad (2.23)$$

(2.23) – рівняння Ван-дер-Ваальса для одного моля реального газу.

Запишемо це рівняння для довільної маси газу:

$$V = \frac{m}{\mu} V_\mu; \quad V_\mu = \frac{\mu}{m} V;$$

$$\left(P + \frac{am^2}{\mu^2 V^2}\right) \cdot \left(\frac{\mu}{m} V - b\right) = RT$$

Помножимо ліву і праву частину останнього рівняння на $\frac{m}{\mu}$:

$$\left(P + \frac{am^2}{\mu^2 V^2}\right) \cdot \left(\frac{\mu V}{m} - b\right) \cdot \frac{m}{\mu} = RT \cdot \frac{m}{\mu}$$

$$\boxed{\left(P + \frac{am^2}{\mu^2 V^2}\right) \cdot \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT} \quad (2.24)$$

(2.24) – рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної маси газу.

2.5. Ізотерми Ван-дер-Ваальса

Рівняння для одного моля реального газу має вигляд:

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V_\mu^2}\right) \cdot (V_\mu - b) &= RT \\ \left(\frac{PV_\mu^2 + a}{V_\mu^2}\right) \cdot (V_\mu - b) &= RT \\ (PV_\mu^2 + a) \cdot (V_\mu - b) &= RTV_\mu^2 \\ PV_\mu^3 - bPV_\mu^2 + aV_\mu - ab - RTV_\mu^2 &= 0 \\ PV_\mu^3 - \frac{RT}{\mu} V_\mu^2 + aV_\mu - ab &= 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса є типовим кубічним рівнянням відносно об'єму. Графіком такого рівняння є набір кривих при різних температурах. З математики відомо, що таке рівняння може мати три розв'язки при чому можуть бути три дійсних розв'язки або один дійсний і два комплексних розв'язки.

Комплексні розв'язки не мають фізичного змісту. Нарисуємо сім'ю кривих Ван-дер-Ваальса для деякої маси газу при різних температурах.

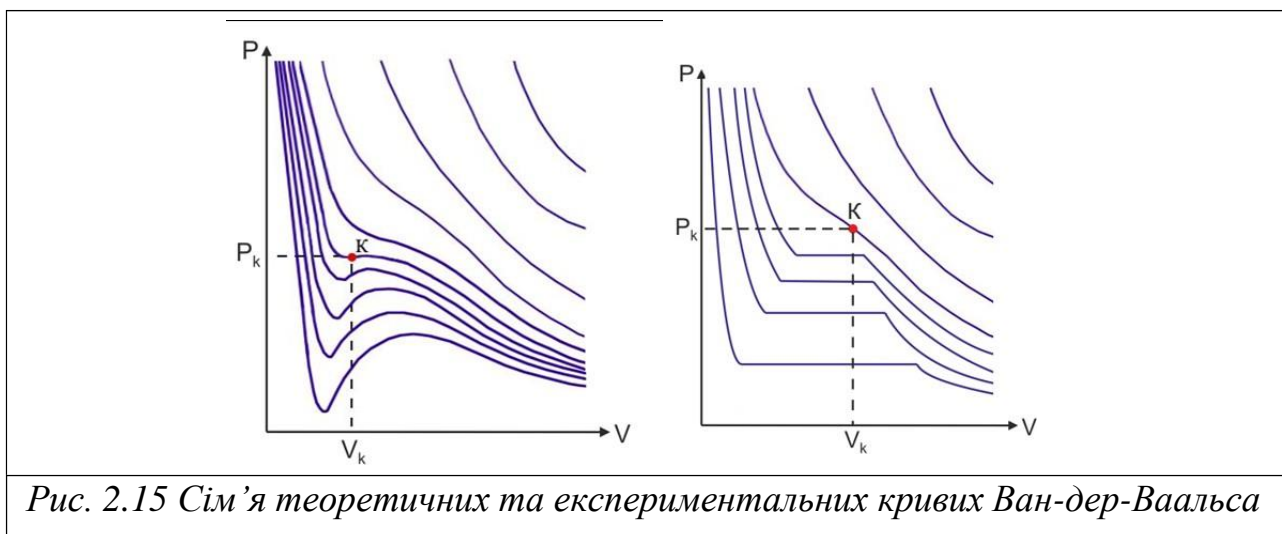
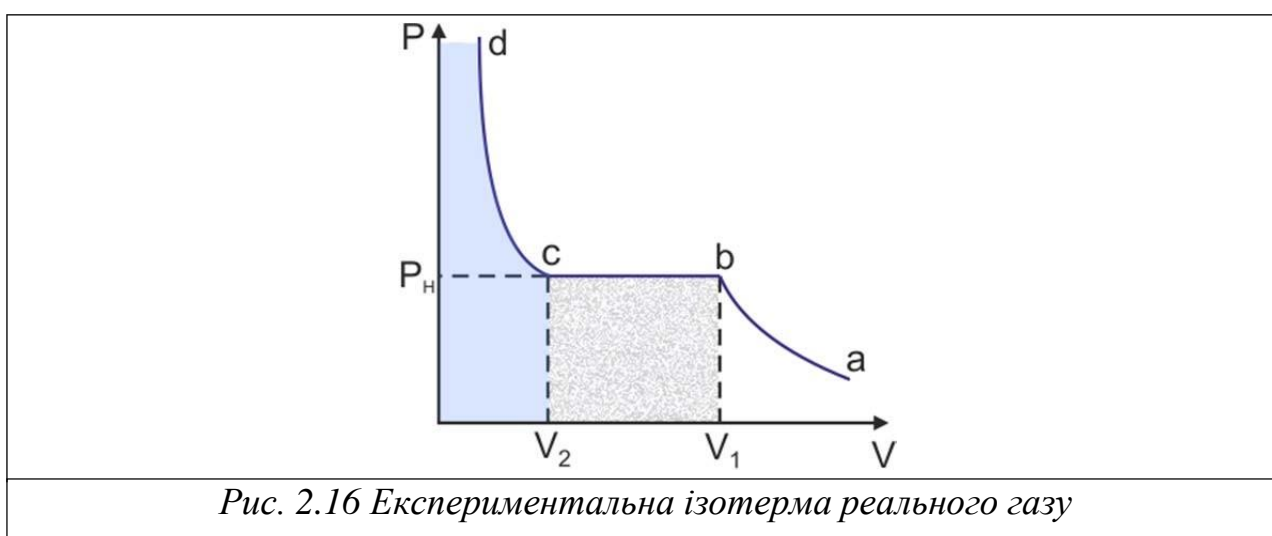


Рис. 2.15 Сім'я теоретичних та експериментальних кривих Ван-дер-Ваальса

Як видно з графіків різниця між теоретичними та експериментальними ізотермами лежить в області горбів у середині графіка.

Вперше експеримент з реальним газом (вуглекислим газом) провів вчений Т. Ендрюс. Проведемо мислений експеримент аналогічний експерименту Ендрюса. Зменшуючи об'єм V посудини можна фіксувати тиск P і спостерігати за речовиною в середині. На першому етапі при зменшенні об'єму тиск зростає до якогось значення, яке називається **тиском насиченої пари** і газ під поршнем поводить себе аналогічно до ідеального газу (ділянка ab на графіку), P_H – тиск насиченої пари.



При досягненні об'єму V , що дорівнює V_1 , тиск перестає змінюватися і при подальшому зменшенні об'єму до значення $V = V_2$, залишається сталим, (ділянка bc на графіку).

В інтервалі об'ємів від V_1 до V_2 під поршнем знаходиться пара і рідина, які розділені межею, що є поверхнею рідини. Фізично однорідні частини, на які розпалась система називаються *фазами*. При $V < V_2$ під поршнем лише одна рідина. При об'ємах менших за V_2 тиск різко зростає, оскільки рідина погано стискується, (ділянка cd на графіку).

При підвищенні температури горизонтальна ділянка ізотерми, що відповідає двофазній системі, зменшується. А при якійсь ізотермі ця ділянка перетворюється у точку. Ізотерма при цій температурі має лише точку перегину, ця точка називається **критичною точкою**, а температура - критичною. Прийнято вважати, що при температурах нижчих за критичну, речовина в

газоподібному стані називається *парою*. При наближенні до критичної температури різниця у густині рідкої фази та пари зменшується, а у критичній точці густина рідкої фази дорівнює густині пари: $\rho_k = \frac{m}{V_k}$. У критичній точці зникає різниця між рідиною та парою, вони мають однакові фізичні властивості. Такий стан називається *критичним*, а параметри – *критичними тиском, об'ємом та температурою*. У критичній точці речовина поводить себе не традиційно. Втрачається різниця між рідким станом та парою. Це означає, що речовина не чинить опору при зміні об'єму та не прагне збільшити об'єм. Вона стає ніби байдужою до своєї густини. У результаті створюються умови для виникнення великих флуктуацій густини. Спостерігається різке помутніння її в критичній точці, питома теплота пароутворення, конденсації, коефіцієнт поверхневого натягу дорівнюють нулю. Рівновага між рідиною та насиченою парою є динамічною та реалізується шляхом постійного обміну речовиною між фазами.

Усі криві, які відповідають температурам більшим за критичну температуру, є подібними до кривих Бойля-Маріотта для ідеального газу. Речовина при цьому існує лише у вигляді однієї фази – газу.

Проаналізуємо сім'ю ізотерм і виділимо наступні закономірності:

1. При $T < T_k$ речовина в залежності від тиску може існувати у вигляді однієї фази – пари, або суміші двох фаз – пари і рідини, або у вигляді тільки рідини. При $T > T_k$ речовина існує лише у вигляді однієї фази – газу і ніяким стискуванням її не можна перевести в рідину.
2. Тиск насиченої пари зростає при збільшенні температури, проте він не може бути вищим, ніж тиск у критичній точці.
3. Об'єм, який займає рідина, що конденсується з пари не може бути більшим за критичний об'єм.

Визначимо детально різницю між теоретичною та експериментальною ізотермами. Для цього зобразимо їх при одній температурі.

Виявляється, що експериментально можна отримати стійкий стан речовини, який відповідає ділянкам графіку $[b, m]$ та $[c, n]$. На ділянці $[b, m]$ речовина існує лише у вигляді однієї фази, яка носить назву *пересиченої пари*. Тиск пересиченої пари є більшим, ніж тиск

насиченої пари при цій же температурі. У звичайних умовах пара починає конденсуватися в рідину на певних центрах конденсації. Ними можуть бути дрібні пилінки, іони, домішки іншого газу. У випадку, коли реальний газ дуже чистий, таких центрів конденсації нема і при об'ємі $V \leq V_1$ пара не буде перетворюватися в рідину, а тиск продовжуватиме зростати, ділянка [b, m] на графіку.

У випадку, коли під поршнем одна рідина, то зазвичай при об'ємах $V \geq V_2$ така рідина починає перетворюватися в пару. Для цього потрібні центри пароутворення. Якщо забезпечити ідеально чисту рідину, то цей процес відбуватись не буде і можна отримати ділянку графіка [c, n], речовина при цьому носить назву *перегрітої рідини*.

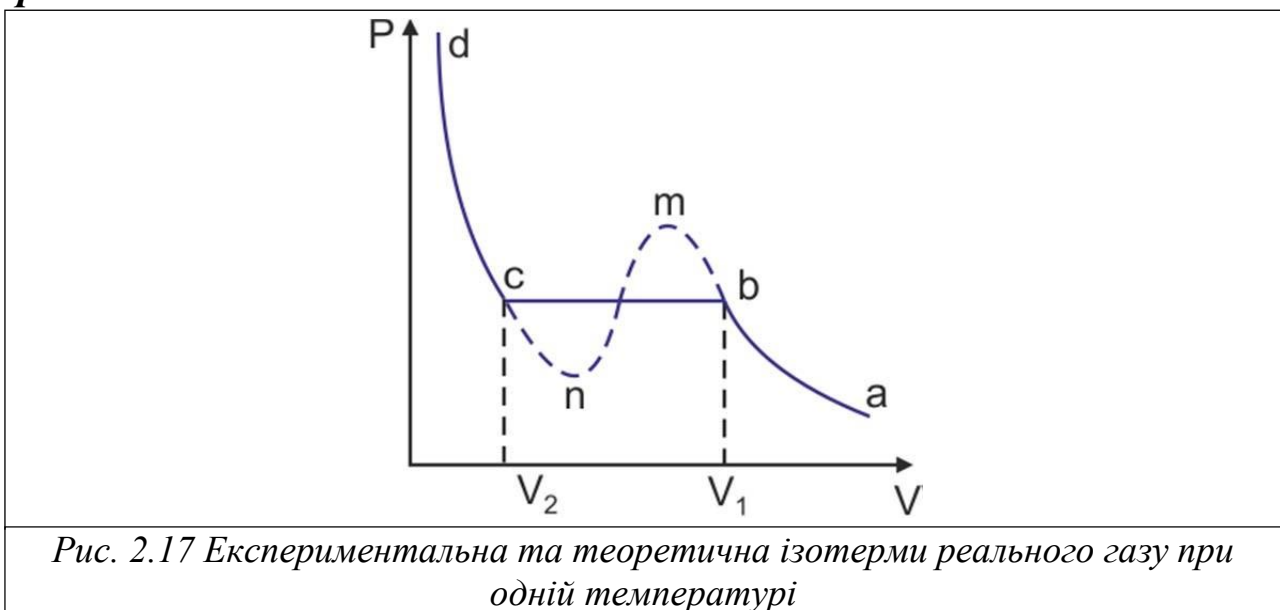


Рис. 2.17 Експериментальна та теоретична ізотерми реального газу при одній температурі

Ділянку графіка [n, m] експериментально отримати не можна ніколи.

Пересичена пара і перегріта рідина широко використовуються при побудові приладів, таких як камера Вільсона чи бульбашкова камера.

У камері Вільсона створюють пересичену пару води чи спирту. Радіоактивна частинка, яка пролітає крізь неї іонізує молекули на своєму шляху, які стають добрими центрами конденсації і слід частинки (трек) стає видимим.

Аналогічно у бульбашковій камері. Сукупність іонізованих частинок стають добрими центрами пароутворення і слід стає видимим.

2.6. Визначення критичних параметрів

Якщо через крайні точки горизонтальних ділянок сім'ї Ван-дер-Ваальса провести лінії, одержимо дзвоноподібну криву, яка обмежує область двохфазного стану. Ця крива разом з критичною ізотермою розділяє площину на чотири ділянки.

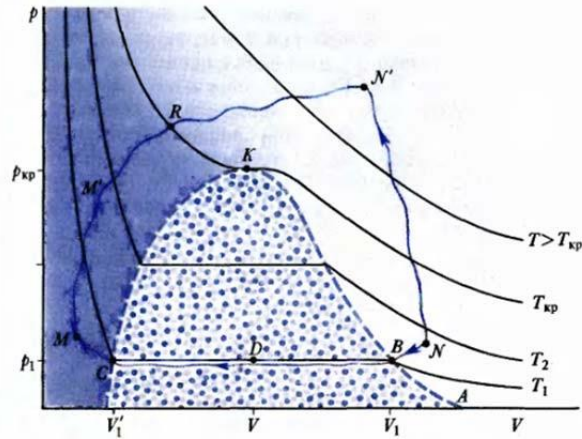


Рис. 2.18 Ізотерми реального газу та рідини

Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для $T = T_k$:

$$P_k V_{\mu k}^3 - V_{\mu k}^2(P_k b + RT_k) + aV_{\mu k} - ab = 0 \quad (2.26)$$

Якщо $V_{\mu k}$ – критичний корінь рівняння, то можна записати:

$$P_k V_{\mu k}^3 - 3P_k V_{\mu k}^2 V_{\mu k} + 3P_k V_{\mu k} V_{\mu k}^2 - P_k V_{\mu k}^3 = 0 \quad (2.27)$$

Порівняємо рівняння (2.26) і (2.27). Вони тотожні, тобто коефіцієнти при однакових степенях рівні.

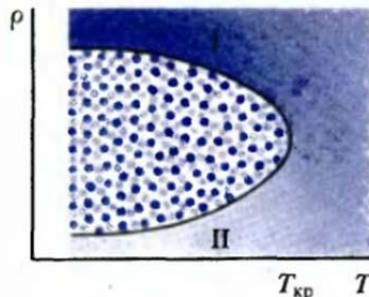


Рис. 2.19 Залежність густини рідини і насиченої пари від температури.

I - рідина; II - насичена пара

$$P_k b + RT = 3P_k V_{\mu k}$$

$$\left\{ \begin{aligned} a &= 3P_k V_{\mu k}^2 \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} a \cdot b &= P_k V_{\mu k}^3 \\ 3P_k V_{\mu k}^2 \cdot b &= P_k V_{\mu k}^3 \end{aligned}$$

$$3b = V_{\mu k}$$

$$a = 3P_k 9b^2$$

(2.28)

$$P_k = \frac{a}{27b^2} \quad (2.29)$$

$$\frac{a}{27b^2} b + RT_k = 3 \frac{a}{27b^2} \cdot 3b$$

$$RT_k = \frac{9ab - ab}{27b^2} = \frac{8ab}{27b^2}$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (2.30)$$

При наближенні до критичної температури різниця в густинах рідини та пари зменшується і в критичній точці густина рідкої фази дорівнює густині пари: $\rho_k = \frac{m}{V_k}$. Залежність густини рідини та насиченої пари від температури показана на рис.2.19.

2.7. Правило важеля

Розглянемо стан двофазної системи, що визначається точкою D на рис. 2.18. Нехай V повний об'єм, який займає система. Дамо відповідь на запитання: яка частина об'єму при цьому зайнята рідкою фазою і яка парою? Закон збереження маси речовини матиме вигляд:

$$m = V_p \rho_p + V_{\pi} \rho_{\pi},$$

де V_p, V_{π} - об'єми рідини та пари; ρ_p, ρ_{π} - густини рідини та пари.

Враховуючи, що $V_p + V_{\pi} = V$, отримаємо $V_p(\rho_p - \rho_{\pi}) = m - V\rho_{\pi}$.

$$\text{Якщо } \rho_{\pi} = \frac{m}{V_1}, \rho_p = \frac{m}{V_1^F}, \text{ то } V_p = \frac{1 - \frac{V}{V_1}}{\frac{1}{V_1^F} - \frac{1}{V_1}} = V_1' \frac{V_1 - V}{V_1^F - V_1}$$

Помноживши ліву і праву частини рівняння на ρ_p та приймаючи до уваги, що $V_p \rho_p = m_p$, $V_1' \rho_p = m$, отримаємо $m_p = m \frac{V_1 - V}{V_1^F - V_1}$

$$\text{За аналогією: } m_{\pi} = m \frac{V - V_1^F}{V_1 - V_1^F}$$

$$\text{Тоді: } \frac{m_p}{m_{\pi}} = \frac{V_1 - V}{V - V_1^F} \quad (2.31)$$

Тобто відношення маси рідини та маси пари обернено пропорційно відстаням від точки D до C та B, відповідно. Остання формула називається **правилом важеля**.

Значимо, що ізотерми не завжди можна зобразити на рисунку у такому вигляді, якщо не користуватися спеціальними масштабами. Наприклад, густина води при температурі 50 °C

становить $988,0 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, а її насиченої пари – $8,3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Тиск насиченої пари $122 \cdot 10^3$ Па. Це означає, що відношення абсцис $\frac{V_1}{V_1^*}$ повинно бути 10^4 . Враховуючи, що критичний тиск води $P_{\text{кр}} = 220,53 \cdot 10^5$ Па, бачимо, що відношення ординат $\frac{P_{\text{кр}}}{P_1}$ на рисунку повинно бути приблизно 2000. Зрозуміло, що в лінійних масштабах таку криву зобразити нереально. Тому такого роду діаграми виражають тільки характер залежностей та поведінку величин, а зовсім не реальні співвідношення між величинами, що зображені на рисунку.

2.8. Характер взаємодії між молекулами реального газу

Молекули реального газу взаємодіють між собою і між ними одночасно діють сили притягання та відштовхування.

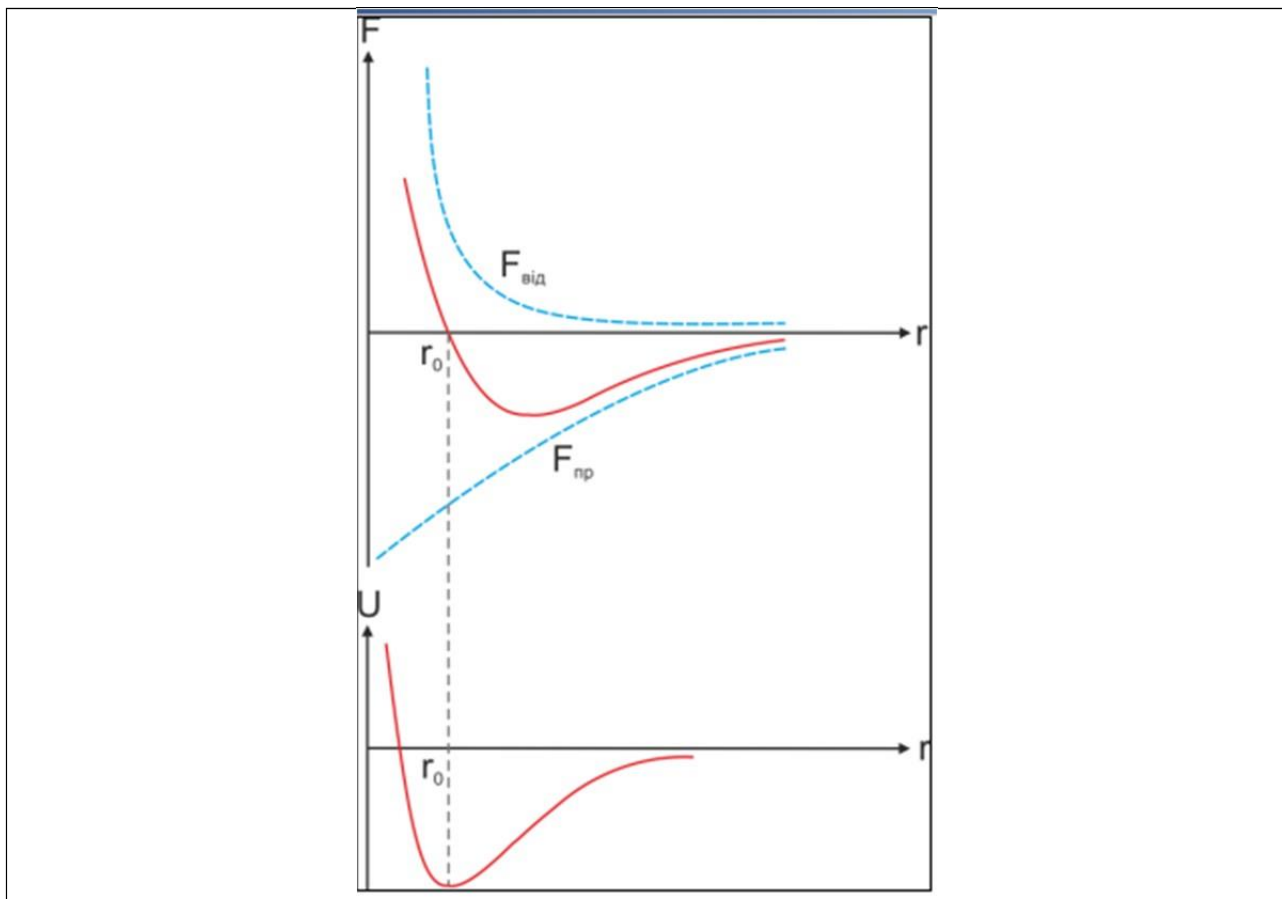


Рис. 2.20 Графік залежності а) сил притягання та відштовхування від відстані; б) потенціальної енергії від відстані

Умовно вважають сили притягання – від’ємними, а сили відштовхування – додатними. Відомо, що сили притягання

мінюються з відстанню значно повільніше, ніж сили відштовхування.

r – відстань між частинками, F – сила, r_0 – відстань, де сили притягання дорівнюють силам відштовхування.

На великих відстанях результуючою буде сила притягання, а на малих – сила відштовхування.

Розглянемо потенціальну енергію взаємодії, обумовлену цими силами. Потенціальну енергію відштовхування вважатимемо додатною, а притягання – від’ємною. r_0 – точка рівноваги.

Розглянемо взаємодію між частинками, коли вони знаходяться на різних відстанях:

1) $r \rightarrow \infty$. Одна частинка завжди в початку координат. На великих відстанях частинки не взаємодіють між собою.

$$U = 0, E = E_k + U, E = E_k$$

2) $r = r_1$.

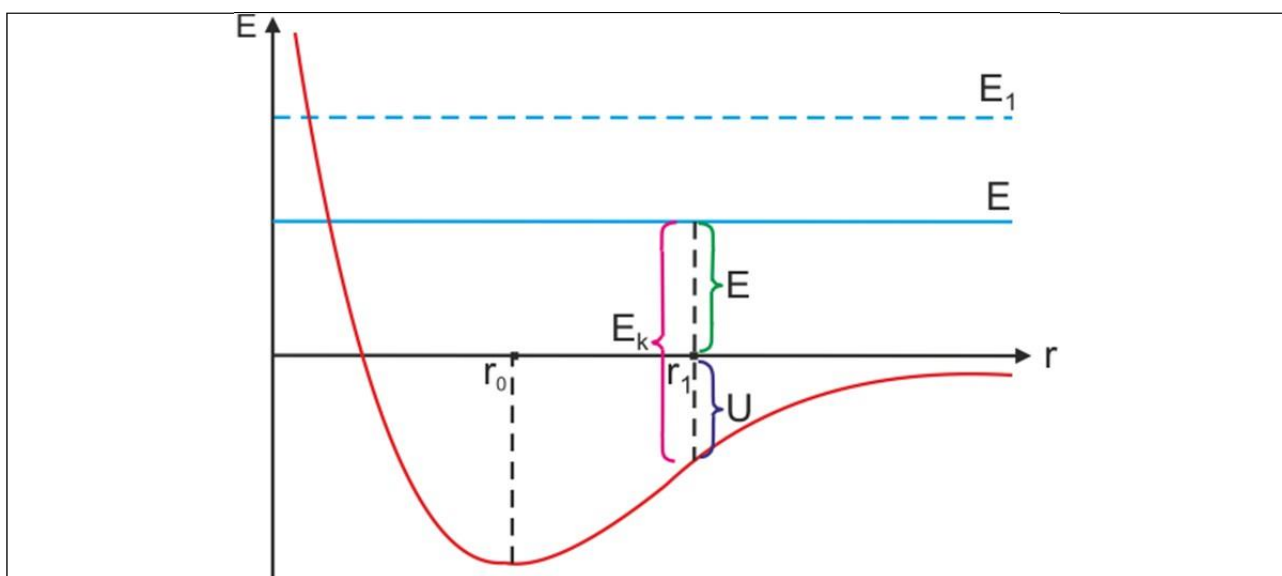


Рис. 2.21 Графік залежності потенціальної енергії від відстані між частинками

При подальшому наближенні молекул до $r = r_1 > r_0$ потенціальна енергія взаємодії зменшується, оскільки сили притягання прискорюють молекули при русі одна до одної. Отже, оскільки повна енергія є величина стала, кінетична енергія зростає, то потенціальна енергія зменшується і так триває до $r = r_0$.

3) $r = r_0$, U — min, E_k — max.

4) $r = r_3 < r_0$. Починаючи з $r = r_0$ при зменшенні відстані між частинками потенціальна енергія зростає, а кінетична –

зменшується, це означає, що сили відштовхування сповільнюють рух молекул.

5) При $r = r_4$, $U = E$, $E_k = 0$, $r_4 = d$.

Якщо уявити молекули у формі кульок, то у випадку $r = d$ молекули зупиняються. Це буде тоді, коли кульки дотикаються, d – найменша відстань, на яку молекули підходять одна до одної. Вона називається *ефективним діаметром молекули*.

При більших температурах, а отже і енергіях $E_1 > E$ потенціальна енергія взаємодії мало змінюється зі зменшенням відстані. Тому зміна діаметрів при зміні температури практично відсутня. Після точки $r = d$ сили відштовхування починають пришвидшувати молекулу, кінетична енергія зростає аж до відстані $r = r_0$. При подальшому збільшенні відстані потенціальна енергія зростає, кінетична – зменшується, молекули розходяться в нескінченність.

2.9. Внутрішня енергія реального газу

У ідеального газу внутрішня енергія U дорівнює кінетичній енергії поступального та обертального руху молекул: $U = \frac{i}{2}RT$. У випадку реального газу необхідно враховувати потенціальну енергію взаємодії молекул, що залежить від міжмолекулярних ван-дер-ваальсівських сил. Цю додаткову енергію U' для одного моля реального газу можна визначити так:

$$U' = \int P' dV = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} + \text{const.}$$

Сталу інтегрування при нескінченно великому об'ємі можна покласти рівною нулю. Тоді повна внутрішня енергія 1 моля реального газу:

$$U = \frac{i}{2}RT - \frac{a}{V}$$

а) Адіабатне розширення реального газу у пустоту

Розглянемо такий дослід. Дві посудини з'єднані трубкою та розділені між собою краном. У одній посудині знаходиться газ, а у іншій – пустота. При відкриванні крану газ направляється у пусту посудину, перемагаючи при цьому сили притягання між молекулами.

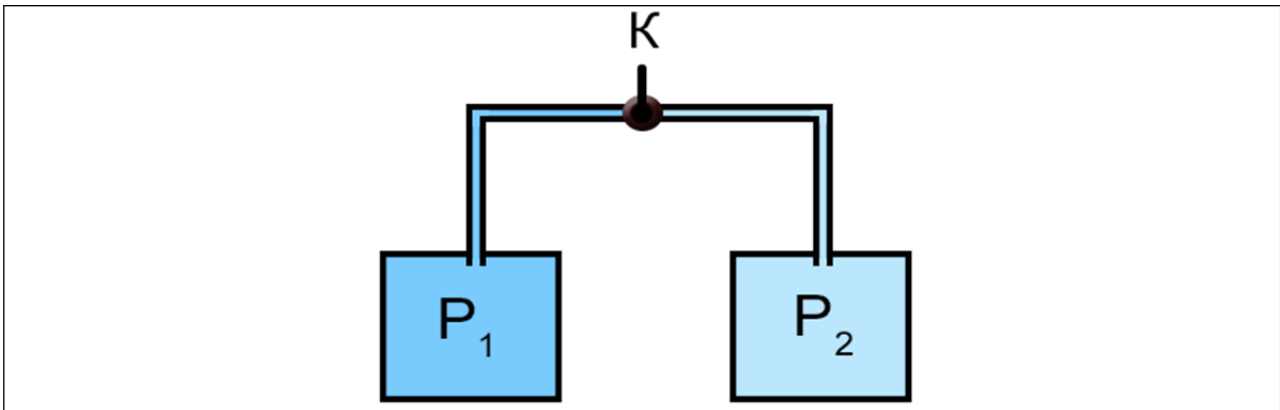


Рис. 2.22 Дослід Джоуля

За законом збереження енергії повна внутрішня енергія газу до та після розширення однакова:

$$\frac{i}{2}RT_1 - \frac{a}{V_1} = \frac{i}{2}RT_2 - \frac{a}{V_2}$$

Зміна температури: $\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{a}{iR} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$,

де T_1, V_1 - температура та об'єм газу до розширення, T_2, V_2 - після розширення.

Оскільки $V_2 > V_1$, то різниця у дужках є від'ємною, а отже від'ємною є різниця температур ΔT . Це значить, що при **розширенні у пустоту газ охолоджується**.

Вперше зміну температури реального газу (повітря) при адіабатному розширенні без виконання зовнішньої роботи експериментально спостерігав Гей-Люссак (1803). Пізніше Джоуль (1843) повторив дослід у дещо іншому варіанті. Прилад Джоуля складався із двох балонів об'ємами 2,5 л кожен, які з'єднані трубкою із краном. У одному балоні тиск 22 атмосфери, а інший був відкачаний. Весь прилад був занурений у воду. Після відкриття крану повітря адіабатно розширюється без виконання роботи проти зовнішнього тиску. Проте зміну температури води та повітря, які були у тепловій рівновазі, не було виявлено. Причиною такого результату була невисока точність досліду, зумовлена великою теплоємністю системи. При зменшенні температури газу відбувався теплообмін із стінками балонів та водою. Теплоємність їх майже у 1000 разів більша за теплоємність повітря. У результаті малі зміни температури води важко було виявити за допомогою термометра.

б) Ефект Джоуля-Томсона. Фізична суть

У 1852-1862 рр. Д. Джоуль та В. Томсон виконали серію дослідів, суть яких полягала у наступному. У добре ізольовану циліндричну трубу поміщали пористу перегородку з вати. З однієї сторони був газ під тиском P_1 , а з іншої під значно меншим тиском P_2 . Внаслідок різниці тисків газ повільно протікає через перегородку з однієї частини у іншу. Через значне тертя у перегородці швидкість потоку є досить малою і тому можна знехтувати його кінетичною енергією. За таких умов газ перебуває у рівноважних станах з обох боків перегородки у будь-який момент часу. Розширення газу через пористу перегородку називається *дроселюванням*. Дроселювання газу супроводжується зміною його температури. Помістивши термометри чи термопари по обидві сторони перегородки визначили зміну температури.

Явище зміни температури газу при його адіабатному розширенні дроселюванням називається *ефектом Джоуля-Томсона*.

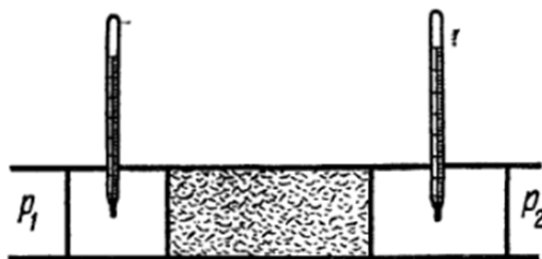


Рис. 2.23 Дослід Джоуля-Томсона

Реальний газ характеризується взаємодією між молекулами, тому повна енергія визначається кінетичною і потенціальною енергіями за формулою: $E = E_k + U$. Кінетична енергія залежить від швидкості молекул, а потенціальна – від відстані між молекулами. Отже, повна енергія реального газу теж залежить від відстані між молекулами, тому і від об'єму газу. Для одного моля:

$$E = \frac{i}{2}RT + U.$$

Повна енергія є величина стала у випадку, якщо газ не виконує роботу і над ним не виконується робота. Продиференціюємо останню рівність:

$$0 = \frac{i}{2}RdT + dU, \quad dU = -\frac{i}{2}RdT \quad (2.32)$$

Зміна кінетичної енергії означає зміну температури газу, а зміна температури газу при зміні його об'єму визначається формулою (2.32).

Було помічено, що одні гази при розширенні нагріваються, а інші – охолоджуються. Виявилось, що при кімнатній температурі для більшості газів спостерігається охолодження, лише водень та гелій дали підвищення температури.

Умовно вважають *позитивним ефект Джоуля-Томсона*, якщо газ при розширенні охолоджується, тобто $T_2 - T_1 < 0$, а *негативним* – коли газ при розширенні нагрівається $T_2 - T_1 > 0$.

с) Причини явища

Нехай один моль газу при тиску P_1 займає об'єм V_1 . Для того, щоб перемістити його через пористу перегородку необхідно затратити роботу зовнішніх сил $A_1 = P_1 V_1$. Розширюючись після проходження через перегородку до об'єму V_2 газ здійснює роботу $A_2 = P_2 V_2$. За законом збереження енергії для адіабатного процесу:

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2,$$

U_1, U_2 – внутрішня енергія газу до та після розширення. Зміна внутрішньої енергії: $\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$.

Розглянемо два ідеалізованих граничних випадки.

1. Молекули мають розміри, але не взаємодіють між собою. Тоді рівняння Ван-дер-Ваальса набере вигляду:

$$P \cdot (V_\mu - b) = RT$$

Розкривши дужки та знайшовши PV отримаємо для зміни внутрішньої енергії:

$$\Delta U = R(T_1 - T_2) + b(P_1 - P_2)$$

Зміна температури у досліді є незначною, тому у першому наближенні можна вважати її рівною нулю. Першого доданка не буде, а у другому $P_1 > P_2$, тому $\Delta U > 0$, тобто внутрішня енергія реального газу зростає. Оскільки у цьому випадку потенціальної енергії взаємодії немає, то повинна зростати кінетична енергія молекул. А отже і температура газу. Те, що $T_1 - T_2 < 0$, а є від'ємною величиною змінить кількісний результат, але не якісний. Якщо об'єм молекул відіграє значно більшу роль, ніж їх взаємодія, то температура у досліді Джоуля-Томсона підвищується. Якщо основну роль відіграє поправка b на розмір молекул, а поправкою a на взаємодію між молекулами можна знехтувати, то буде *негативним ефект Джоуля-Томсона*. Нехай $r_1 < r_2 < r_0$; $\Delta U =$

$U_2 - U_1 < 0$; Тоді з формули (2.32) $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$ - газ нагрівається - негативний ефект Джоуля – Томсона.

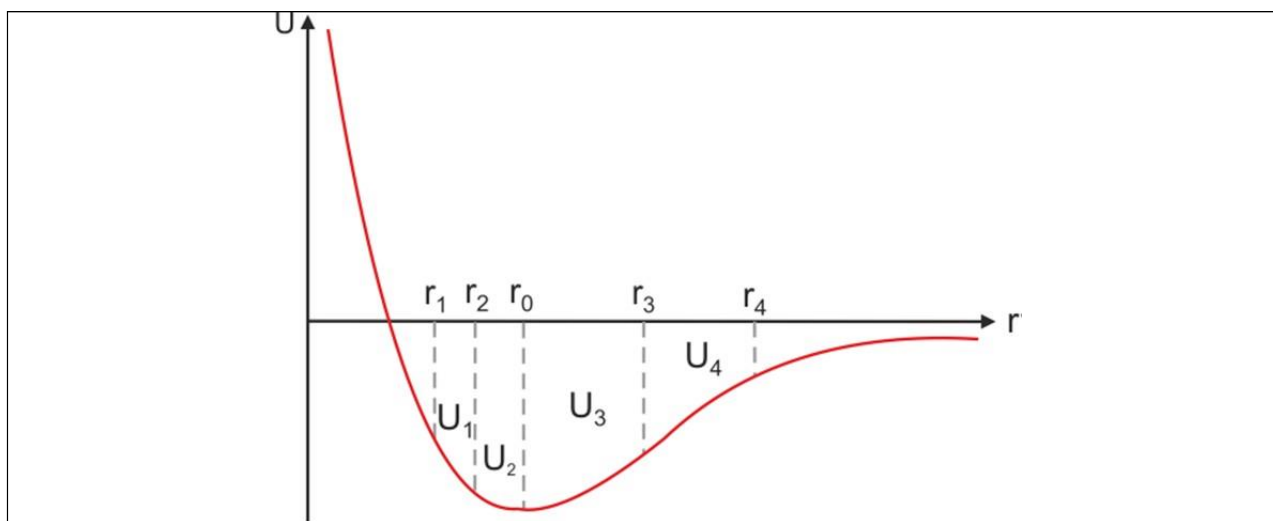


Рис. 2.24 До розуміння суті ефекту Джоуля-Томсона

2. Розмірами молекул можна знехтувати, але вони взаємодіють між собою. Тоді рівняння Ван-дер-Ваальса набере вигляду:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot V = RT$$

Знову виразимо PV та знайдемо зміну внутрішньої енергії:

$$\Delta U = R(T_1 - T_2) + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

Так як $V_2 > V_1$, то другий доданок у рівності є від'ємним. Міркуючи за аналогією, та у першому наближенні маючи рівність температур, то ΔU буде від'ємним. Внутрішня енергія зменшується, газ охолоджується. У цьому випадку перший доданок у рівнянні є додатнім. Це змінює кількісні співвідношення, але не якісні міркування. Таким чином, якщо взаємодія молекул відіграє значно більшу роль, ніж їх об'єм, то температура у досліді Джоуля-Томсона понижується. Якщо основну роль відіграє поправка a на взаємодію між молекулами, а поправкою b на розмір молекул можна знехтувати, то буде *позитивним ефект Джоуля-Томсона*. Нехай $r_3 > r_0$; $r_4 > r_0$; $r_4 > r_3$; газ розширюється $r_3 \rightarrow r_4$; згідно формули (2.32) $\Delta U = U_4 - U_3 > 0$, $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$ – газ охолоджується – *позитивний ефект Джоуля – Томсона*.

Можливий випадок коли температура газу не змінюється. Нехай $r_1 < r_0$; $r_2 > r_0$ причому так що $U_2 = U_1$, тобто $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$. Враховуючи формулу (2.32) $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$; $T_2 = T_1$. Температура газу залишається сталою.

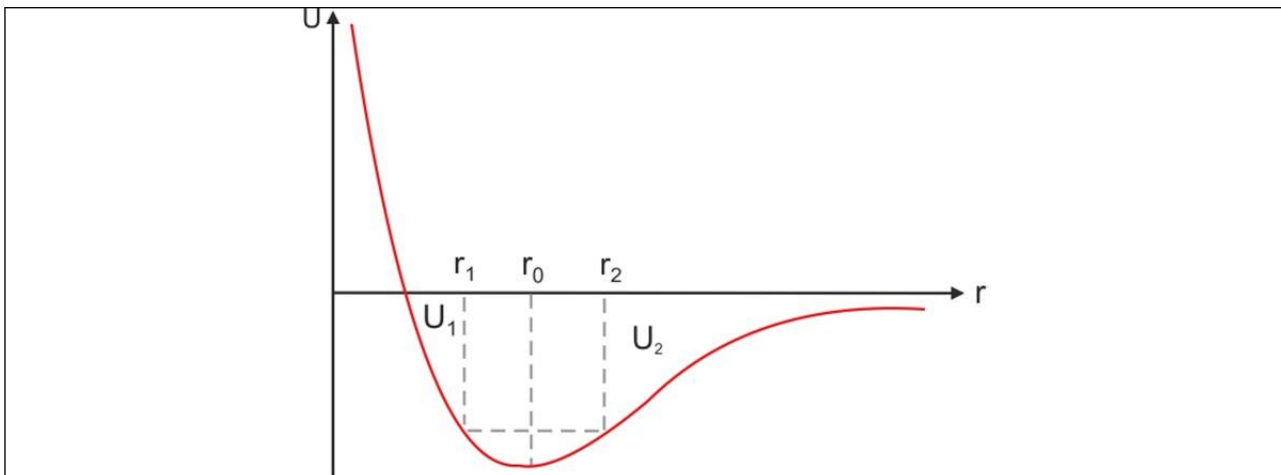


Рис. 2.25 До розуміння суті ефекту Джоуля-Томсона. Температура газу не змінюється

3. Розглянемо більш загальний випадок, коли не можна нехтувати ні об'ємом, ні взаємодією молекул. З рівняння Ван-дер-Ваальса отримаємо:

$$P_1 = RT_1 \frac{1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}.$$

Помножимо на V_1 , а також додамо та віднімемо величину b у числівнику першого доданка, отримаємо:

$$P_1 V_1 = RT_1 \left(1 + \frac{b}{V_1 - b}\right) - \frac{a}{V_1} = RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}.$$

Внутрішня енергія 1 моля реального газу до розширення:

$$U_1 = \frac{i}{2} RT_1 - \frac{a}{V_1};$$

а після розширення, враховуючи, що об'єм V_2 настільки великий, що поправкою можна знехтувати: $U_2 = \frac{i}{2} RT_2$.

Запишемо закон збереження енергії (+-):

$$\frac{i}{2} RT_1 + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = \frac{i}{2} RT_2 + RT_2$$

Величина $P_2 V_2$ замінена на RT_2 , вважаючи, що об'єм V_2 настільки великий та газ можна розглядати як ідеальний використовуючи закон Менделєєва-Клапейрона.

Знайдемо різницю температур:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right).$$

Знак ΔT визначається знаком виразу у дужках. Прирівнявши його до нуля, отримаємо: $T_1 \frac{v_1}{v_1-b} = \frac{2a}{Rb}$. (2.33)

Графік цього рівняння представлений на рисунку.

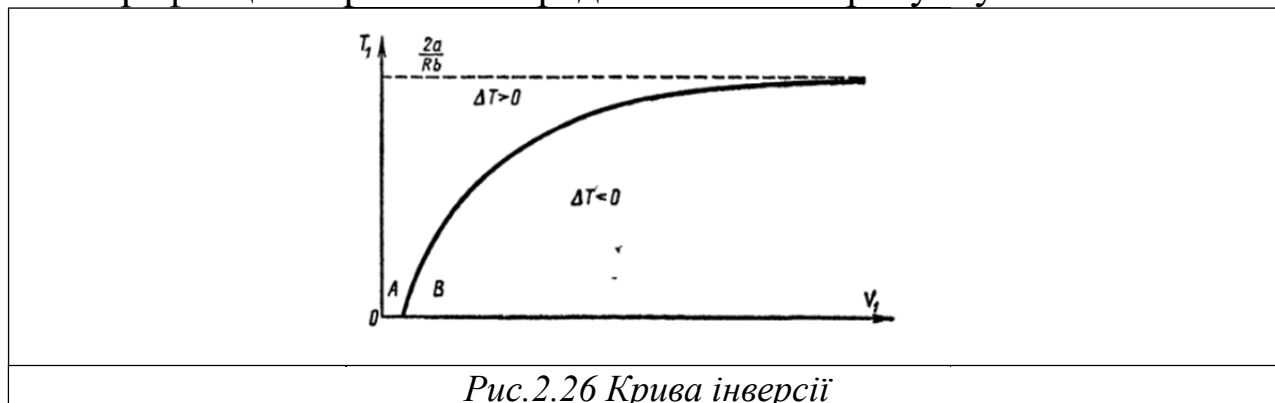


Рис.2.26 Крива інверсії

Область над кривою відповідає негативному ефекту Джоуля-Томсона, а під кривою відповідає позитивному ефекту Джоуля-Томсона. Точки кривої відповідають температурі при переході через яку знак ефекту змінюється. Крива асимптотично наближається до значення $\frac{2a}{Rb}$.

Найбільша температура, при якій відбувається зміна знака ефекту Джоуля-Томсона, називається **температурою інверсії**. Температура інверсії визначається за формулою:

$$T_{\text{інв}} = \frac{2a}{Rb}. \quad (2.34)$$

Для більшості газів температура інверсії є вищою за кімнатну, тому вони охолоджуються у процесі Джоуля-Томсона (O_2 , N_2). Для деяких газів (H_2 , He) температура інверсії є нижчою за кімнатну, тому вони нагріваються у процесі Джоуля-Томсона. Інверсійна температура для водню 200 К, для кисню 1063 К, для вуглекислого газу 2073 К. З графіка видно, що якщо розширювати газ від малих початкових питомих об'ємів, то ефект Джоуля-Томсона негативний навіть при дуже низьких початкових температурах, і газ нагрівається. Збільшення початкового об'єму змінить знак явища і газ буде охолоджуватись.

Залежність ΔT від початкового об'єму при сталій початковій температурі показана на рисунку 2.27.

Для знаходження початкового об'єму, при якому отримаємо найбільше охолодження необхідно дослідити функцію на максимум:

$$\frac{d(\Delta T)}{dv_1} = 0, \text{ що дає } \frac{2a}{v_1^2} - RT_1 \frac{b}{(v_1-b)^2} = 0.$$

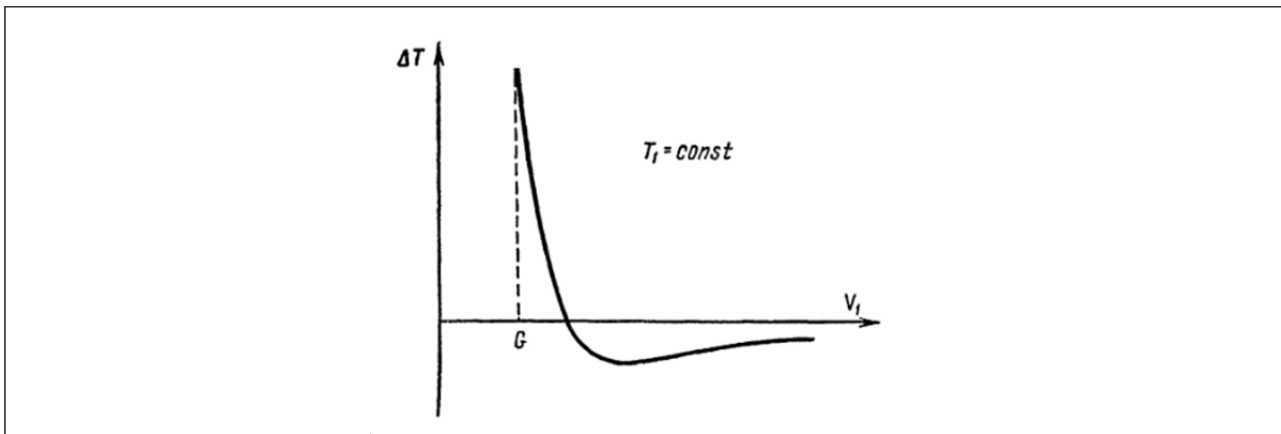


Рис. 2.27 Залежність різниці температур від початкового об'єму

Залежність ΔT від початкової температури T_1 при сталому початковому об'ємі V_1 показана на рис. 2.28.

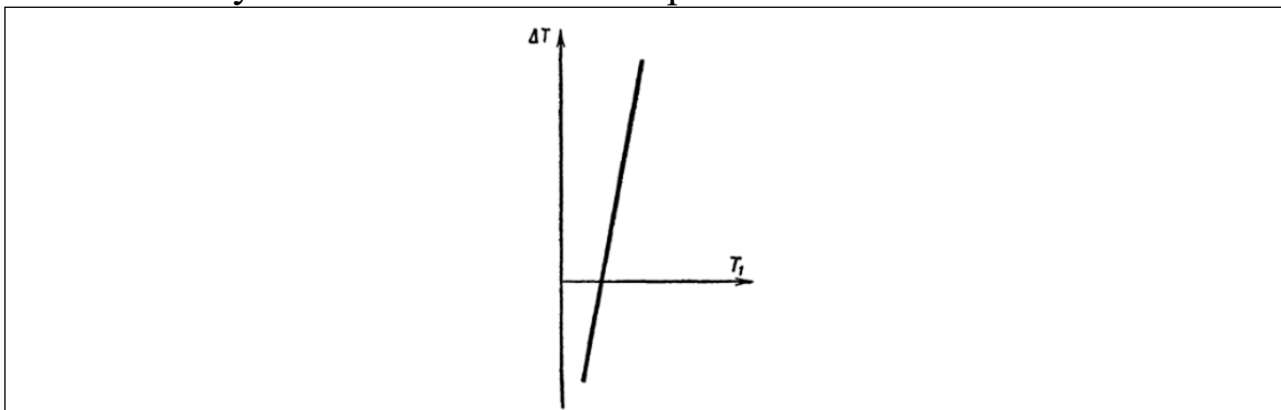


Рис. 2.28 Залежність різниці температур від початкової температури

Ясно, що найбільше охолодження можна отримати при низьких початкових температурах.

Запитання для повторення

1. Чим відрізняються реальні гази від ідеальних?
2. Який фізичний зміст мають поправки Ван-дер-Ваальса?
3. Яка різниця між парою та газом?
4. Чим відрізняється внутрішня енергія реального газу від внутрішньої енергії ідеального газу?
5. Нарисуйте та поясніть ізотерми реального газу.
6. Порівняйте теоретичну та експериментальну ізотерми реального газу.
7. Яка різниця між насиченою, ненасиченою та пересиченою парою?
8. Охарактеризуйте критичну температуру.

9. Чому у критичному стані флуктуації густини можуть досягати дуже великих значень?
10. Чому пересичена пара та перегріта рідина називаються метастабільними станами?
11. У чому суть та причини ефекту Джоуля-Томсона?
12. Як наочно пояснити ефект Джоуля-Томсона?
13. Яким фізичним умовам відповідає точка інверсії?
14. Які методи зрідження газів вам відомі?
15. Чому рідина у посудині, з якої відкачують повітря, швидко охолоджується?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Визначити тиск 280 г азоту, що знаходиться при температурі 27 °С в посудині об'ємом 1) 1 м³; 2) 0,5 л.

Розв'язання

В умові цієї задачі не сказано який газ: ідеальний чи реальний. Тоді для початку потрібно знайти молярний об'єм газу V_μ та порівняти його з молярним об'ємом будь-якого газу при нормальних умовах $V_{0\mu} = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}}{\text{моль}}$. Якщо при цьому виявиться, що $V_\mu \geq V_{0\mu}$, тобто даний газ не є більш густим, ніж при нормальних умовах, то його можна без великої похибки вважати *ідеальним*.

Якщо ж $V_\mu \ll V_{0\mu}$, тобто густина даного газу значно перевищує її значення при нормальних умовах, газ слід вважати *реальним*.

Якщо у задачі невідомою величиною є об'єм чи маса газу і тому не можна визначити молярний об'єм газу V_μ критерієм вибору рівняння стану стає величина тиску газу. Так, при тисках, що не перевищує нормальний атмосферний тиск ($P_0 = 1,1 \cdot 10^5$ Па), газ буде достатньо розрідженим і його можна вважати ідеальним. І навпаки, при тисках $P \gg P_0$ газ сильно згущений та його слід вважати реальним.

Знайдемо молярний об'єм газу. Якщо об'єм $\frac{m}{\mu} V_\mu = V$, то

$$V_\mu = V \frac{\mu}{m}$$

$$1) V_\mu = V \frac{\mu}{m} = \frac{1 \cdot 0,028}{0,28} = 0,1 \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$2) V_\mu = V \frac{\mu}{m} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,028}{0,28} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Порівняємо обчислені значення з об'ємом моля при нормальних умовах $V_{0\mu} = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$. Бачимо, що у першому випадку газ досить розріджений та його можна вважати ідеальним. Рівняння стану ідеального газу для 1 моля: $PV_{\mu} = RT$. Звідси $P = \frac{RT}{V_{\mu}} = \frac{8,3 \cdot 300}{0,1} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

У другому випадку $V_{\mu} \ll V_{0\mu}$ і газ слід вважати реальним. Його тиск знайдемо з рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V_{\mu}-b} - \frac{a}{V_{\mu}^2} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ Па}.$$

Відмітимо, що обчислюючи тиск у цьому випадку за формулою для ідеального газу, отримаємо: $P = \frac{RT}{V_{\mu}} = 0,5 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Задача 2. Визначити масу кисню в балоні об'ємом 10 л, що знаходиться при температурі 27 °С при тисках 1) 1 атмосфера; 2) 410 атмосфер.

Розв'язання

У першому випадку кисень у посудині знаходиться в умовах близьких до нормальних. Тоді маса визначиться за формулою:

$$m = \frac{\mu PV}{RT} = \frac{0,032 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 300} = 0,013 \text{ кг}.$$

У другому випадку газ знаходиться під величезним тиском – він реальний і слід використовувати рівняння Ван-дер-Ваальса.

Маса газу визначається із співвідношення:

$$m = \mu v = \mu \frac{V}{V_{\mu}}$$

Знайдемо об'єм одного моля V_{μ} . Рівняння Ван-дер-Ваальса є рівнянням третього степеня і має три корені. Однак, враховуючи, що кисень у посудині знаходиться при температурі вищій за критичну ($t_k = -119 \text{ }^{\circ}\text{C}$), можна стверджувати, що при певному тиску газ матиме лише один певний об'єм. А кубічне рівняння – один розв'язок. Знайдемо його методом послідовних наближень, для того, щоб уникнути громіздких обчислень загальної формули Кардано.

У першому наближенні обчислимо молярний об'єм, скориставшись формулою для ідеального газу:

$$V_{\mu 1} = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \cdot 300}{410 \cdot 10^5} = 0,62 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Тепер у рівнянні Ван-дер-Ваальса поправку на тиск позначимо: $P'_i = \frac{a}{V_{\mu}^2}$, тоді об'єм моля:

$$V_{\mu} = \frac{RT}{P + P'_i} + b.$$

Тоді: $V_{\mu 2} = \frac{RT}{P + a/V_{\mu 1}^2} + b.$

Виконаємо обчислення, отримаємо: $V_{\mu 2} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$

Ще раз обчислимо молярний об'єм, вважаючи, що $P'_i = \frac{a}{V_{\mu 2}^2},$

отримаємо третє наближення: $V_{\mu 3} = \frac{RT}{P + a/V_{\mu 2}^2} + b = 0,66 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$

Повторюючи таким чином обчислення будемо отримувати все більш точні значення молярного об'єму V_{μ} :

$$V_{\mu 4} = \frac{RT}{P + a/V_{\mu 3}^2} + b = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$V_{\mu 5} = \frac{RT}{P + a/V_{\mu 4}^2} + b = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$V_{\mu 6} = \frac{RT}{P + a/V_{\mu 5}^2} + b = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Бачимо, що при обмеженні точності до другого знака після коми, результат повторюється. Отже, ми знайшли значення молярного об'єму $V_{\mu} = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$

Тепер знайдемо необхідну масу

$$m = \mu v = \mu \frac{V}{V_{\mu}} = 0,032 \frac{10 \cdot 10^{-3}}{0,67 \cdot 10^{-4}} = 4,8 \text{ кг}.$$

Зауважимо, що обчислення за рівнянням Менделєєва-Клапейрона дасть результат:

$$m = \frac{\mu PV}{RT} = \frac{0,032 \cdot 410 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^3}{8,3 \cdot 300} = 5,2 \text{ кг}.$$

ЗМЗ. ТЕРМОДИНАМІКА

3.1. Основні поняття

Кількість параметрів які описують систему залежать від її ступеня складності, ступінь складності визначається фазами. Під **фазою** будемо розуміти будь-яке фізичне тіло або їх сукупність. Наприклад: вода і насичена пара – це двохфазна система.

Стани системи бувають: *рівноважні, нерівноважні, стаціонарні.*

Рівноважним називається такий стан системи, коли параметри залишаються сталими як завгодно довго і однаковими в усіх точках системи без впливу зовнішнього середовища.

Нерівноважний стан реалізується тоді коли система змінює свої параметри. Наприклад якщо у воду кімнатної температури помістити шматок льоду при 0°C .

Стаціонарний стан – це такий, коли система не змінює свої параметри під впливом зовнішнього середовища. Наприклад

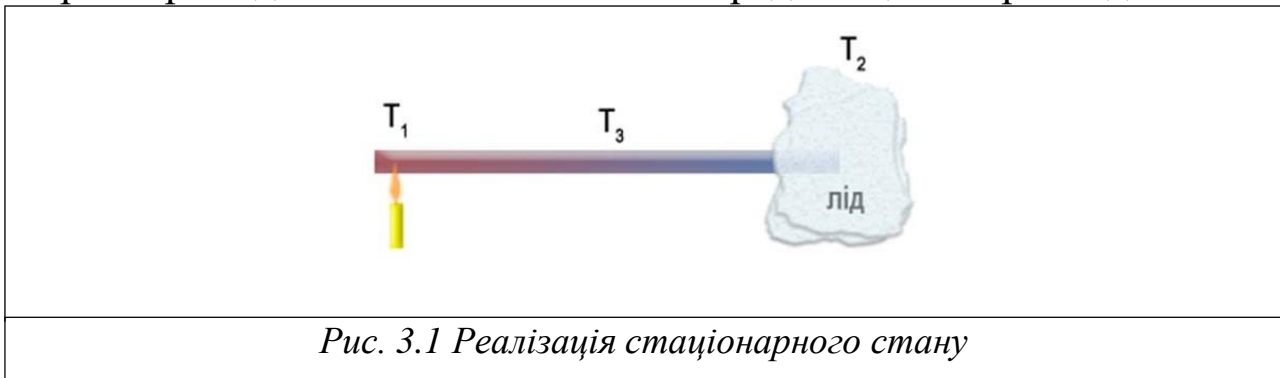


Рис. 3.1 Реалізація стаціонарного стану

На графіку можна зобразити *тільки* рівноважний стан *точкою*.

Різна зміна параметрів називається *процесом*. Процеси бувають *рівноважними і не рівноважними*. Рівноважним процесом називається такий нескінченно повільний процес, для якого можна вважати, що за якийсь довільний вибраний проміжок часу параметри системи залишаються сталими.

Рівноважний процес – це сукупність рівноважних станів і зображується *кривою*. Якщо процес не задовольняє вище вказані умови, називається *нерівноважним*. Найчастіше нерівноважні процеси відбуваються швидко. Розрізняють також *оборотні* та *необоротні* процеси. Оборотним називається такий процес, який може відбуватися як в одному напрямку, так і в іншому напрямку, пройшовши одні й ті ж стани. Якщо опускатимемо поршень повільно чи підніматимемо його повільно під поршнем залишиться рівноважна концентрація молекул. Якщо поршень опускаємо

швидко, то під самим поршнем буде більше молекул, якщо піднімаємо швидко, то молекул під поршнем стає менше.

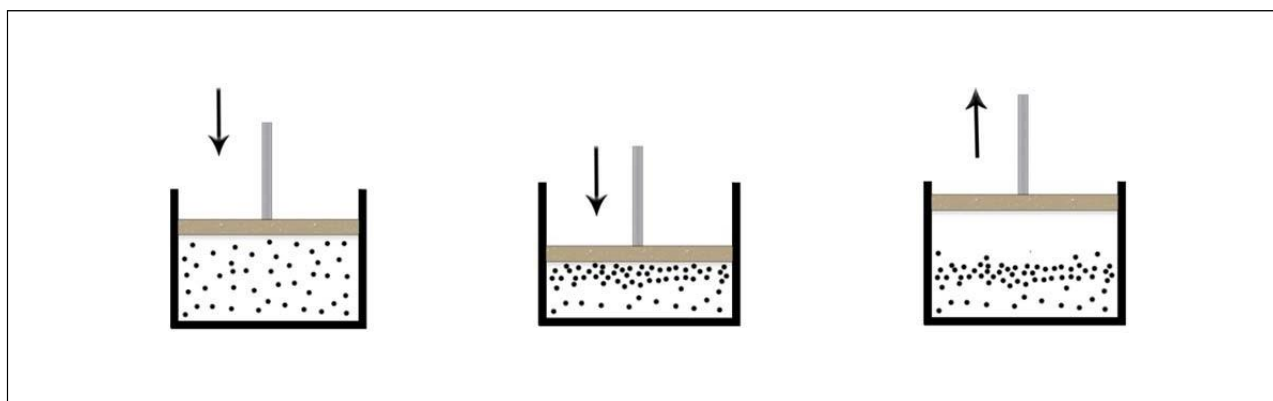


Рис. 3.2 Приклад оборотного процесу при повільному русі поршня (а); необоротного процесу при швидкому русі поршня (б), (в)

У двох випадках не вистигає створитися рівноважна система. Це приклад необоротного процесу.

Будемо розрізняти: *теплову енергію, кількість теплоти, внутрішню енергію.*

Під *внутрішньою енергією* розуміють кінетичну енергію всіх видів руху молекул (поступального, обертального, коливального) та потенціальну енергію їх взаємодії.

Під *тепловою* будемо розуміти кінетичну енергію всіх видів хаотичного руху молекул.

Під *кількістю теплоти* розуміють ту теплову енергію, яка передається від одного тіла до іншого.

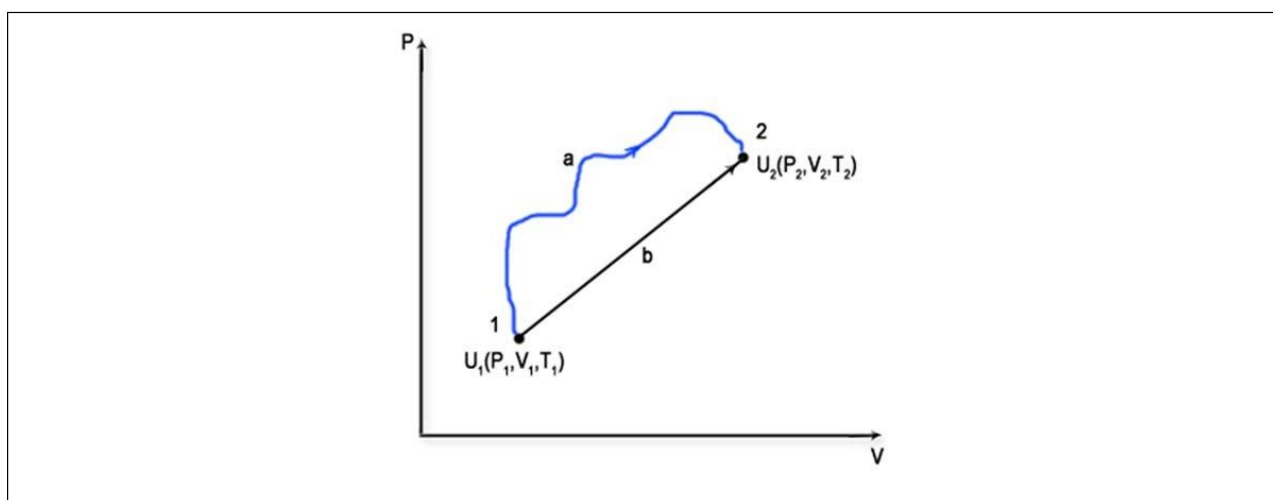


Рис. 3.3 Внутрішня енергія є функцією стану системи. Визначається початковим та кінцевим станом

Внутрішня енергія є функцією стану системи. Тобто визначається параметрами системи в даному стані і не залежить від шляху яким система перейшла від одного стану до іншого. Тобто внутрішня енергія у стані (1) і в стані (2) визначається параметрами цих станів і зовсім не залежить від того яким шляхом *a* чи *b* система перейшла від одного стану до іншого.

Кількість теплоти і робота є функціями процесу, тобто залежать від шляху яким відбувається процес.

3.2. Теплота і робота

Початкові поняття про тепловий стан тіл виникли у результаті тих суб'єктивних відчуттів, які можуть викликати нагріті тіла. Вони визначаються складним комплексом фактів, які відносяться не тільки до тіла, ступінь нагрітості якого ми визначаємо, але і до органу відчуття, яким найчастіше є шкіра рук. Тобто стан нашої руки визначає те, чи вибране тіло здається нам холодним чи гарячим. Для того, щоб встановити об'єктивну оцінку теплового стану тіл вводять принцип: *тіла, що утворюють ізольовану групу, з якими не відбувається ніяких змін крім теплових, при достатньо довгому дотиканні одне з одним приймають однакову температуру.* Саме на цьому принципі ґрунтується вимірювання температури.

До середини XIX століття у вченні про теплоту панувала теорія *теплороду*, створена в основному Вольфом на початку XVIII століття. Згідно цієї теорії теплота – це невагома рідина – теплорід, який не створюється та не знищується. Збільшення кількості теплороду в тілі викликає підвищення температури, а зменшення кількості теплороду – понижуює температуру тіла. Боротьбу з теорією теплороду вперше розпочав М.В. Ломоносов. Він запропонував механічну теорію теплоти, згідно якої теплові явища викликаються рухом молекул.

На основі теорії теплороду розвинувся метод калориметричних вимірювань та встановлено поняття про кількість теплоти, що передається. Зокрема, встановлено, що кількість теплоти, що передається тілу, чи забирається у нього, пропорційна зміні температури тіла ΔT та його масі m :

$$Q = cm\Delta T. \quad (3.1)$$

Величина c отримала назву *питомої теплоємності*. За одиницю кількості теплоти – *калорію*, прийнято таку кількість теплоти, яку необхідно надати 1 г води, щоб підвищити її температуру на 1 °С. Формула справедлива і донині.

Для того, щоб заперечити теорію теплороду необхідно було довести, що теплота появляється у результаті виконання роботи. У 1798 році Румфорд провів дослід, який міг би бути достатнім доказом механічної теорії теплоти. Він спостерігав як свердлять стволи пушок і виявив, що тепло, яке при цьому виділяється, пропорційне кількості затраченої на це роботи. Далі Роберт Майер, який був корабельним лікарем, помітив зміну складу крові у людей в місцях із жарким кліматом. Кров містила менше продуктів окислення, ніж кров у людей більш холодної місцевості. За сукупністю спостережень Майер прийшов до висновку про еквівалентність та взаємоперетворення теплоти та роботи. Досить точний дослід провів у 1848 році Джоуль, а у 1853 році – Гірн.

Між поняттями роботи та енергії, незважаючи на однакову розмірність, існує глибока відмінність. Про роботу можна говорити тоді, коли змінюється стан системи. Енергія системи є однозначною функцією її стану і не залежить від того, як система була переведена у цей стан.

Робота, виконана системою є мірою зміни її енергії у процесі. Виконання роботи є *формою передачі енергії*.

Можливі дві форми передачі енергії від одного тіла до іншого. Перша з них зводиться до того, що енергія впорядкованого руху одного тіла переходить в енергію впорядкованого руху іншого тіла або його частин. Це – *робота*. Так, наприклад, газ, який розширюється в циліндрі двигуна внутрішнього згорання, переміщує поршень та передає йому енергію у формі роботи.

Друга форма передачі енергії здійснюється при безпосередньому обміні енергією між частинками взаємодіючих тіл, що рухаються хаотично. При цьому за рахунок переданої тілу енергії підсилюється невпорядкований рух його частинок, тобто збільшується внутрішня енергія тіла. Таку форму передачі енергії в

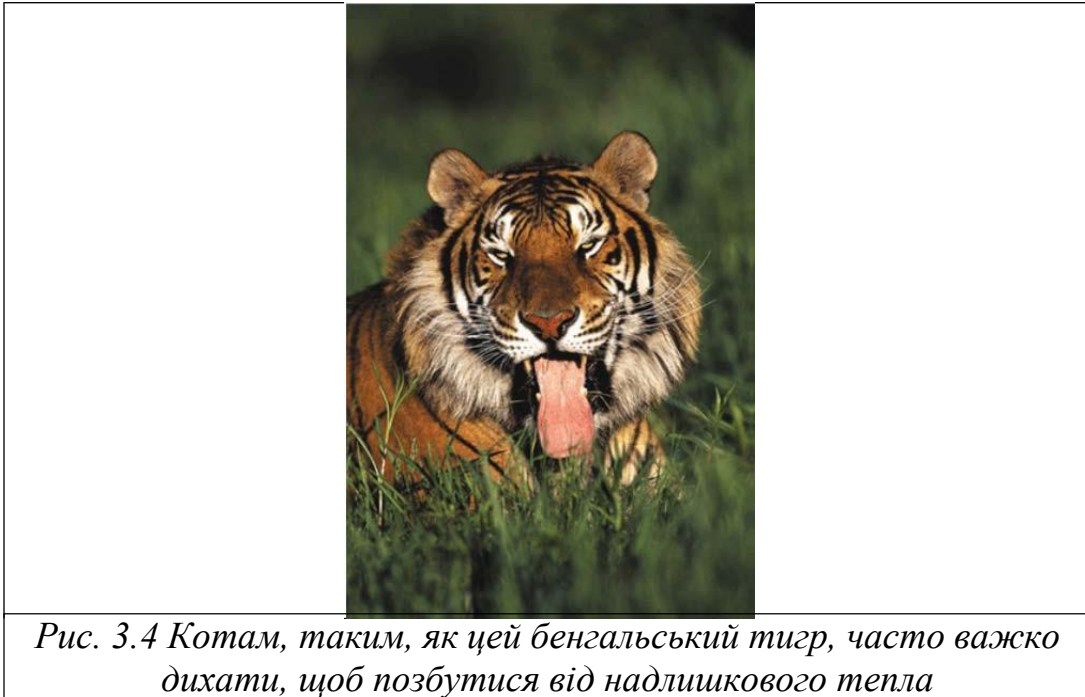
термодинаміці називають *теплотою*. Так, наприклад, при дотику холодного та гарячого тіл, молекули другого тіла, які швидше рухаються, стикаються з молекулами першого тіла, що рухаються повільніше, і передають їм частину своєї кінетичної енергії. Внаслідок цього внутрішня енергія першого тіла збільшується, а другого – зменшується; температура вирівнюється. Це характерний приклад передачі енергії у формі теплоти.

Отже, теплота подібно до роботи є формою передачі енергії, а не видом енергії. Робота і теплота мають ту спільну властивість, що вони існують лише у *процесі* передачі енергії, а їх числові значення істотно залежать від виду цього процесу.

Між теплотою та роботою існує глибока якісна відмінність. Теплота і робота є нерівноцінними формами передачі енергії. Робота є передачею енергії впорядкованого руху. Надання системі теплоти, тобто збільшення енергії хаотичного теплового руху її частинок, безпосередньо призводить до збільшення внутрішньої енергії. Для того, щоб при підведенні до системи теплоти зросла енергія інших видів, крім внутрішньої, необхідно хоч би частково перетворити хаотичний рух частинок в упорядкований або, як часто кажуть, перетворити теплоту в роботу.

Теплота і робота тісно пов'язані між собою. Обидві ці форми передачі енергії переходять одна в одну і супроводжують одна одну в реальних умовах. Так, наприклад, при нагріванні металевого стержня не тільки збільшується його внутрішня енергія, а відбувається розширення стержня – виконується робота по розширенню. Досліди показали, що теплота перетворюється в роботу, а робота в теплоту, завжди у точно відповідних кількостях, незалежно від способу перетворення. Одна калорія теплоти завжди еквівалентна 4,18 Дж роботи. Ця величина і називається *механічним еквівалентом теплоти*: $J = 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{Кал}}$. Величина обернена $\frac{1}{J} =$

$0,239 \frac{\text{Кал}}{\text{Дж}}$ називається *тепловим еквівалентом роботи*.



***Вчимо фізику англійською.
Вчимо англійську з фізикою!***



Example 9
A Hot Jogger

In a half hour, a 65-kg jogger can generate 8.0×10^5 J of heat. This heat is removed from the jogger's body by a variety of means, including the body's own temperature-regulating mechanisms. If the heat were not removed, how much would the body temperature increase?

Reasoning

The increase in body temperature depends on the amount of heat Q generated by the jogger, her mass m , and the specific heat capacity c of the human body. Since numerical values are known for these three variables, we can determine the potential rise in temperature by using Equation 3.1.

Solution

Table gives the average specific heat capacity of the human body as $3500 \text{ J}/(\text{kgC}^\circ)$. With this value, Equation (3.1) shows that

$$\Delta T = \frac{Q}{cm} = \frac{8 \cdot 10^5}{3500 \cdot 65} = 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

An increase in body temperature of $3.5 \text{ }^\circ\text{C}$ could be life-threatening. One way in which the jogger's body prevents it from occurring is to remove excess heat by perspiring. In contrast, dogs, such as the one in Figure 3.4, do not perspire but often pant to remove excess heat.





Example 10
Taking a Hot Shower

Cold water at a temperature of 15 °C enters a heater, and the resulting hot water has a temperature of 61 °C. A person uses 120 kg of hot water in taking a shower.

- (a) Find the energy needed to heat the water.
- (b) Assuming that the utility company charges \$0.10 per kilowatt-hour for electrical energy, determine the cost of heating the water.

Reasoning

The amount Q of heat needed to raise the water temperature can be found from the relation: $Q = cm\Delta T$, since the specific heat capacity, mass, and temperature change of the water are known. To determine the cost of this energy, we multiply the cost per unit of energy (\$0.10 per kilowatt-hour) by the amount of energy used, expressed in energy units of kilowatt-hours.

Solution

- (a) The amount of heat needed to heat the water is

$$Q = cm\Delta T = 4186 \cdot 120 \cdot (61 - 15) = 2,3 \cdot 10^7 \text{ J}$$

- (b) The kilowatt-hour (kWh) is the unit of energy that utility companies use in your electric bill. To calculate the cost, we need to determine the number of joules in one kilowatt-hour. Recall that 1 kilowatt is 1000 watts (1 kW = 1000W), 1 watt is 1 joule per second (1W = 1J/s; see Equation 6.10b) and 1 hour is equal to 3600 seconds (1 h = 3600 s). Thus,

$$1000 \text{ W} \frac{1 \text{ J}}{\text{s}} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}}$$

$$1 \text{ kWh} = 1 \text{ kWh} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kW}} \frac{1 \text{ W}}{1 \text{ W}} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 3,60 \cdot 10^6 \text{ J}$$

The number of kilowatt hours of energy used to heat the water is

$$2,3 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3,60 \cdot 10^6 \text{ J}} = 6,4 \text{ kWh}$$

At a cost of \$0.10 per kWh, the bill for the heat is \$ 0.64 or 64 cents.



А скільки коштує вам прийняти душ?

3.3. Перший принцип термодинаміки

Його часто називають законом збереження енергії, поширеним на теплові процеси. *Внутрішню енергію системи можна змінити двома шляхами: надавши їй деяку кількість теплоти, і виконавши над нею деяку роботу.*

$$\Delta U = Q + A' \quad (3.2)$$

ΔU – зміна внутрішньої енергії; Q – кількість теплоти; A' – робота над системою.

Якщо $A' = -A$, то A – робота системи, $\Delta U = Q - A$;

$$Q = \Delta U + A \quad (3.3)$$

Кількість теплоти надана системі витрачається на зміну внутрішньої енергії системи і виконання системою роботи.

Формули (3.2) і (3.3) запишемо у диференціальній формі:

$$\text{для малої зміни: } dU = \delta Q + \delta A'; \quad \delta Q = dU + \delta A \quad (3.4)$$

Внутрішня енергія є функцією стану і є повним диференціалом, тому позначають dU , а кількість теплоти і робота не є функціями стану і не є повним диференціалом, а є функціями процесу і позначаються δQ ; δA .

Запишемо ці рівняння в інтегральній формі:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta A' \quad (3.5)$$

$$\int_1^2 \delta Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 \delta A;$$

Розглянемо перший принцип термодинаміки для замкнутого процесу

$$\delta Q = \delta A; \quad \oint \delta Q = \oint \delta A \quad (3.6)$$

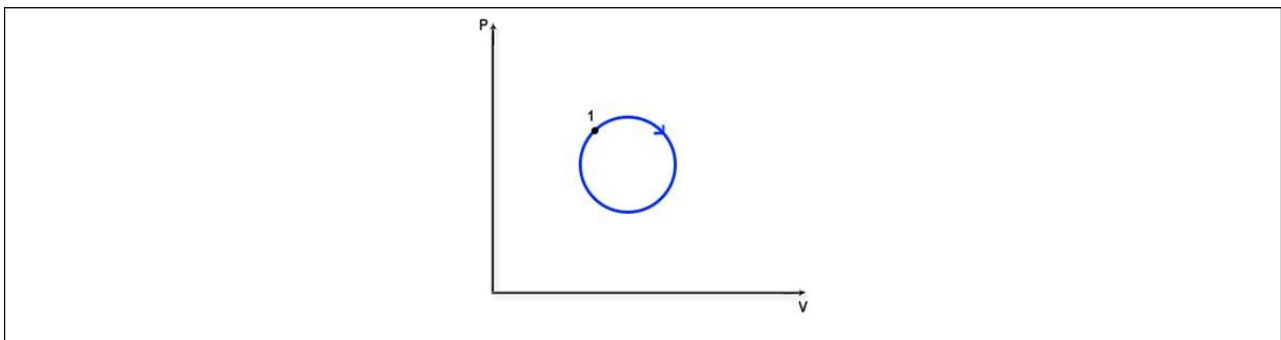


Рис. 3.5. Приклад замкнутого процесу

Більшість теплових машин працюють саме за замкнутим циклом. З останньої формули можна зробити висновок, що система не може виконати роботу більшу, ніж кількість теплоти яка поступає зовні.

Якісне формулювання 1-го принципу термодинаміки: неможливо побудувати періодично діючий двигун, який виконував би роботу більшу, ніж кількість переданої йому ззовні енергії (*вічний двигун першого роду неможливий*).

Тепловий двигун, про який іде мова в якісному формулюванні принципу, це пристрій, що перетворює внутрішню енергію в механічну (“теплоту в роботу”). Основні частини такої установки – робоче тіло (газ, пара), нагрівник і холодильник. Періодично діючий двигун такий, що внаслідок процесу робоче тіло повертається за період до вихідного (початкового) стану.

Застосуємо тепер перший принцип термодинаміки до ізопроеесів в ідеальному газі. Оскільки для ізохорного процесу $A=0$, то маємо, що $Q=\Delta U$. Значить, при ізохорному процесі кількість теплоти, одержана газом ззовні, йде на збільшення внутрішньої енергії газу. При цьому температура газу підвищується.

У випадку ізобарного розширення ідеального газу ΔU додатне, бо $U \sim T$, то $Q > A$. Температура газу зростає. Перший принцип термодинаміки для ізобарного процесу формулюється як у загальному випадку.

Для ізотермічного процесу, оскільки $T = const$, то $\Delta U = 0$ і $Q = A$. Це означає, що при ізотермічному процесі кількість теплоти, одержана газом ззовні, йде на роботу газу проти зовнішніх сил.

Вище приведені закон показує перерозподіл енергії, але не показує напрямку руху процесу.

3.4. Робота при розширенні газу

Поршень піднімається на деяку висоту dh за рахунок того що газ тисне на поршень. Робота, яка при цьому виконується:

$$dA = F \cdot dh; F = P \cdot S ;$$

$$dA = P \cdot S \cdot dh; S \cdot dh = dV;$$

$$dA = P \cdot dV; A = \int_1^2 P \cdot dV \quad (3.7)$$

$$dS = P \cdot dV = dA ; A = \int dA = S.$$

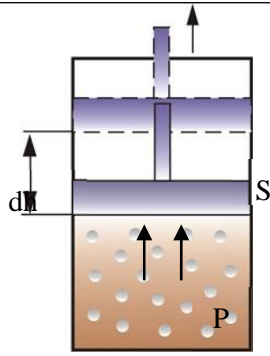


Рис.3.6 До виводу формули роботи в термодинаміці

Як видно з графіка, робота по розширенню газу в координатах PV – це площа під кривою, що зображує процес.

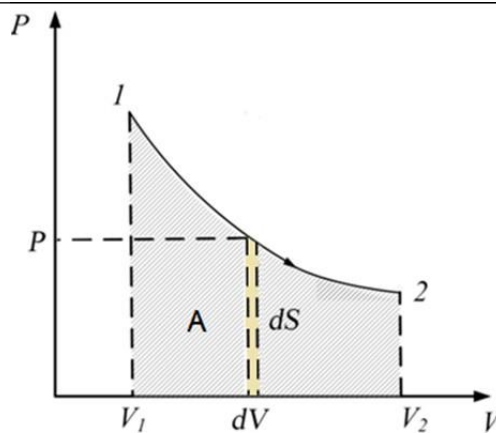


Рис. 3.7 Робота в координатах PV – це площа під кривою

Розглянемо замкнутий процес. Розглянемо перехід від 1 до 2 шляхом a , від 2 до 1 шляхом b . $A_{1a2} > 0$; $A_{2b1} < 0$. У першому випадку система виконує роботу, а в другому над системою виконується робота.

Загальна робота в результаті дії циклу $A = A_{1a2} + A_{2b1} > 0$.

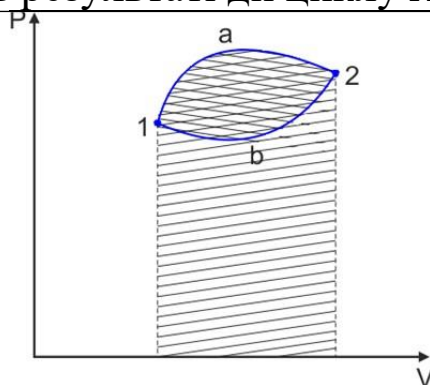


Рис.3.8 Робота за цикл – це площа, обмежена циклом

Робота визначається різницею площ під кривими є додатною і це є площа обмежена циклом.

**Вчимо фізику англійською.
Вчимо англійську з фізикою!**



Example 11 **Positive and Negative Work**

Figure 3.9 illustrates a system and its surroundings. In part (a) the system gains 1500 J of heat from its surroundings, and 2200 J of work is done *by* the system on the surroundings. In part (b), the system also gains 1500 J of heat, but 2200 J of work is done *on* the system by the surroundings. In each case, determine the change in the internal energy of the system.

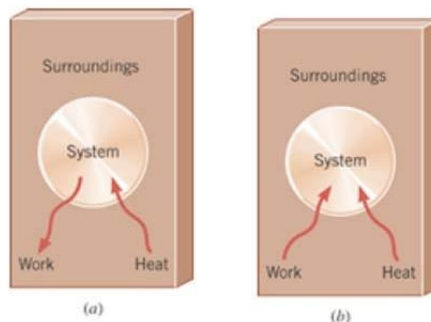


Рис. 3.9 (а) Система отримує енергію у вигляді тепла і виконує роботу, (б) система отримує енергію у вигляді тепла і над нею виконується робота

Reasoning

In Figure 3.9 a the system loses more energy in doing work than it gains in the form of heat, so the internal energy of the system decreases. Thus, we expect the change in the internal energy, $\Delta U = U_f - U_i$, to be negative. In part (b) of the drawing, the system gains energy in the form of both heat and work. The internal energy of the system increases, and we expect ΔU to be positive.

Solution

(a) The heat is positive, $Q = +1500 \text{ J}$, since it is gained by the system. The work is positive, $W = +2200 \text{ J}$, since it is done *by* the system. According to the first law of thermodynamics

$$\Delta U = Q - W = +1500\text{J} - (+2200\text{J}) = -700\text{J}$$

The minus sign for ΔU indicates that the internal energy has decreased, as expected.

(b) The heat is positive, $Q = +1500 \text{ J}$, since it is gained by the system. But the work is negative, $W = -2200 \text{ J}$, since it is done *on* the system. Thus,

$$\Delta U = Q - W = +1500\text{J} - (-2200\text{J}) = +3700\text{J}$$

The plus sign for ΔU indicates that the internal energy has increased, as expected.

In the first law of thermodynamics, the internal energy U , heat Q , and work W are energy quantities, and each is expressed in energy units such

as joules. However, there is a fundamental difference between U , on the one hand, and Q and W on the other. The next example sets the stage for explaining this difference.



Example 12
An Ideal Gas

The temperature of three moles of a monatomic ideal gas is reduced from $T_i = 540 \text{ K}$ to $T_f = 350 \text{ K}$ by two different methods. In the first method 5500 J of heat flows into the gas, while in the second, 1500 J of heat flows into it. In each case find (a) the change in the internal energy and (b) the work done by the gas.

Reasoning

Since the internal energy of a monatomic ideal gas is $U = \frac{3}{2}vRT$ and since the number of moles v is fixed, only a change in temperature T can alter the internal energy. Because the change in T is the same in both methods, the change in U is also the same. From the given temperatures, the change ΔU in internal energy can be determined. Then, the first law of thermodynamics can be used with ΔU and the given heat values to calculate the work for each of the methods.

Solution

(a) Using Equation 1.21 for the internal energy of a monatomic ideal gas, we find for each method of adding heat that

$$\Delta U = \frac{3}{2}vR(T_f - T_i) = \frac{3}{2} \cdot 3 \cdot 8,31 \cdot (350 - 540) = -7100 \text{ J}$$

(b) Since ΔU is now known and the heat is given in each method. Equation (3.3) can be used to determine the work:

1st method

$$W = Q - \Delta U = 5500 \text{ J} - (-7100 \text{ J}) = 12600 \text{ J}$$

2st method

$$W = Q - \Delta U = 1500 \text{ J} - (-7100 \text{ J}) = 8600 \text{ J}$$

In each method the gas does work, but it does more in the first method.



!!! Перевір своє розуміння
Check Your Understanding 5

A gas is enclosed within a chamber that is fitted with a frictionless piston. The piston is then pushed in, thereby compressing the gas.

Which statement below regarding this process is consistent with the first law of thermodynamics?

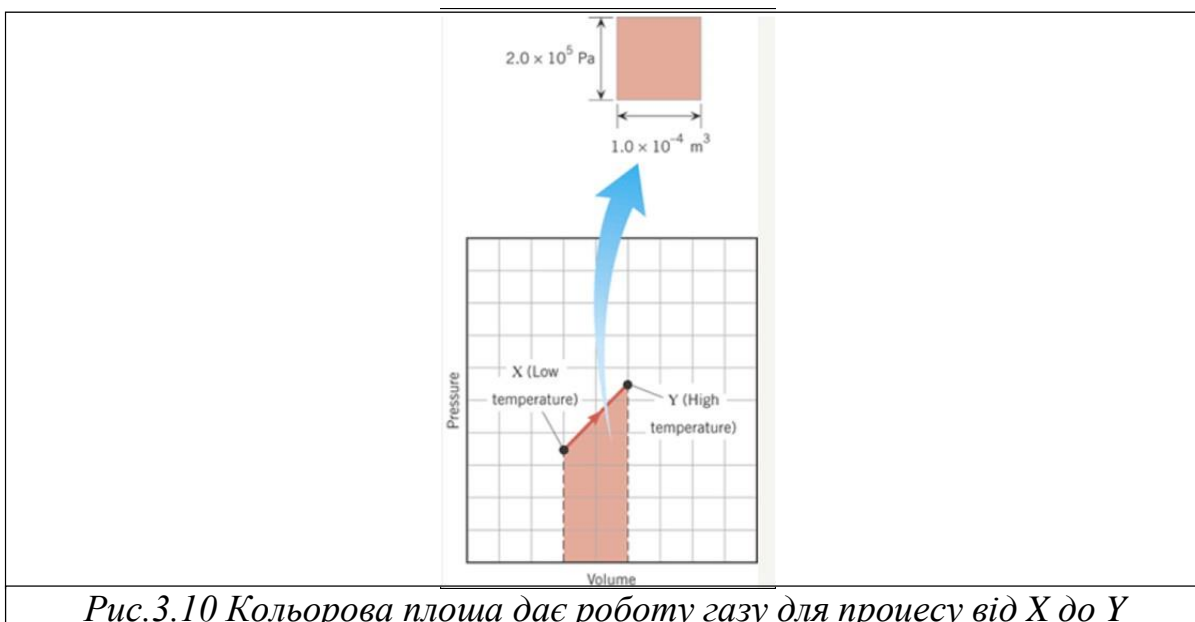
- (a). The internal energy of the gas will increase.
- (b). The internal energy of the gas will decrease.
- (c). The internal energy of the gas will not change.
- (d). The internal energy of the gas may increase, decrease, or remain the same, depending on the amount of heat that the gas gains or losses.



Example 13

Work and the Area Under a Pressure-Volume Graph

Determine the work for the process in which the pressure, volume, and temperature of a gas are changed along the straight line from X to Y in Figure 3.10.



Reasoning

The work is given by the area (in color) under the straight line between X and Y. Since the volume increases, work is done by the gas on the surroundings, so the work is positive. The area can be found by counting squares in Figure 3.10 and multiplying by the area per square.

Solution

We estimate that there are 8.9 colored squares in the drawing. The area of one square is

$$2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 2 \cdot 10^1 \text{ J}$$

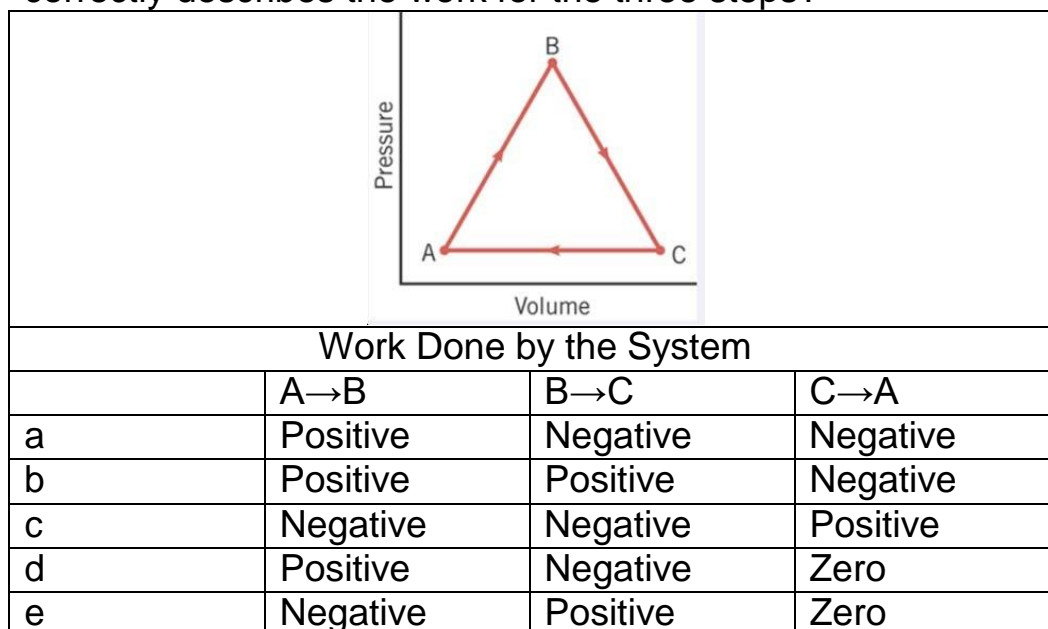
so the work is

$$W = +8,9 \cdot 2 \cdot 10^1 \text{ J} = +180 \text{ J}$$



!!! Перевір своє розуміння
Check Your Understanding 6

The drawing shows a pressure-versus-volume plot for a three-step process: A→B, B→C, C→A. For each step, the work can be positive, negative, or zero. Which answer below correctly describes the work for the three steps?



3.5. Теплоємність ідеального газу

Однією із теплових властивостей тіл є теплоємність. Поняття про теплоємність було сформоване ще у XVIII столітті у роботах А. Лавуазьє та П. Лапласа. *Теплоємністю* C називається фізична величина, яка чисельно дорівнює кількості теплоти, наданої тілу для підвищення його температури на один градус. Якщо у результаті передачі теплоти δQ температура тіла підвищилася на dT , то його теплоємність визначається відношенням:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.8)$$

У загальному випадку теплоємність залежить від маси тіла, його природи, та умов за яких кількість теплоти передається тілу та відбувається підвищення його температури. Теплоємність віднесена до маси тіла називається *питомою*. *Питома* теплоємність чисельно дорівнює тій кількості теплоти, яку потрібно надати одиниці маси речовини, щоб змінити температуру на 1 К.

Найбільш зручно брати один моль молекул речовини. Теплоємність моля молекул називається *молярною*. Молярна теплоємність чисельно дорівнює тій кількості теплоти, яку треба надати одному молю речовини, щоб змінити температуру на 1 К. За звичай, якщо не оговорено протилежне, говорять про молярну теплоємність. Зв'язок між молярною та питомою теплоємностями виражається формулою:

$$C = \mu c \quad (3.9)$$

Теплоємність залежить від умов, що визначають величину теплоємності, при яких тілу надається теплота та змінюється його температура. Ці умови позначаються індексами біля величин, які входять у формулу.

Розрізняють теплоємність при сталому тиску і при сталому об'ємі.

1) Визначимо теплоємність при сталому об'ємі:

$$V — \text{const}; \nu = 1 \text{ моль}$$

$$C_{\mu V} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \Rightarrow \quad (3.10)$$

Згідно першого принципу термодинаміки:

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

$$V — \text{const}, \delta A = p dV = 0$$

$$\delta Q = dU \quad (3.11)$$

$$\Rightarrow C_{\mu V} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\frac{i}{2} R dT}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R \quad (3.12)$$

$$c_V = \frac{C_{\mu V}}{\mu} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu} \quad (3.13)$$

2) Визначимо теплоємність при сталому тиску:

$$P — \text{const}; \nu = 1 \text{ моль}$$

$$\delta Q$$

$$C_{\mu P} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

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

$$C_{\mu P} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_P + \left(\frac{\delta A}{dT} \right)_P = \left(\frac{\frac{i}{2} R dT}{dT} \right)_P + \left(P \frac{dV}{dT} \right)_P \Rightarrow$$

$$PV = RT$$

$$P dV = R dT$$

$$\Rightarrow C_{\mu P} = \frac{i}{2} R \frac{dT}{dT} + R \frac{dT}{dT} = \frac{i}{2} R + R = C_{\mu 7} + R \quad (3.14)$$

(3.14) – рівняння Р. Майєра. З останньої формули випливає фізичний зміст універсальної газової сталої R: робота по розширенню 1 моля газу при сталому тиску при нагріванні системи на 1К дорівнює універсальній газовій сталі (R).

У молекулярній фізиці широко використовують відношення теплоємностей:

$$\frac{c_P}{c_7} = \gamma = \frac{\frac{i}{2}R + R}{\frac{i}{2}R} = \frac{i+2}{i} \quad (3.15)$$

3.6. Розходження теорії теплоємностей ідеального газу з експериментом

Отже, згідно теорії, молярна теплоємність за сталого об'єму виражається формулою:

$$C_{\mu 7} = \frac{i}{2} R,$$

тобто визначається числом ступенів вільності i та зовсім не залежить від температури. Тоді для газів з одноатомними молекулами:

$$C_{\mu 7} = \frac{3}{2} R,$$

з двоатомними: $C_{\mu 7} = \frac{5}{2} R$, а з триатомними нелінійними: $C_{\mu 7} = \frac{6}{2} R$.

Наведемо приклади молярних теплоємностей деяких газів, виміряних за сталого об'єму та при різних температурах.

Таблиця 3.1.

Експериментальні дані теплоємностей газів при різних температурах

Гази	Формула	Теплоємність				
		15 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
Гелій	He	2,98	-	-	-	-
Аргон	Ar	2,98	-	-	-	-
Водень	H ₂	4,83	4,88	4,95	-	5,09
Азот	N ₂	4,97			5,10	
Кисень	O ₂	4,96	4,99	5,01	-	5,09
Хлор	Cl ₂	6,11	-	-	-	-

Порівняємо ці експериментальні результати із теоретично розрахованими. Видно, що в окремих випадках вони практично збігаються. Разом із тим помітне і розходження, що має велике значення для теорії. Насамперед впадає в око різниця між молярними теплоємностями газів з однаковою будовою молекул. Згідно теорії вони повинні мати однакове числове значення. Крім того, у двоатомних газів з підвищенням температури величина теплоємності зростає аж до значення близького до $\frac{7}{2}R$. Тобто виникають нові ступені вільності, що не пояснюється класичною теорією.

При кімнатній температурі формули дають хороше співпадіння з експериментом для одноатомних та багатьох двоатомних газів. Теплоємність перших близька до $\frac{3}{2}R$, а других – до $\frac{5}{2}R$.

Однак, для двоатомного хлору існує відхилення, що теж неможливо пояснити. Для трьохатомних газів спостерігаються систематичні відхилення від розглянутої теорії.

Експеримент показав, що теплоємність залежить від температури, що теж знаходиться у протиріччі з формулами для теплоємностей.

Розглянемо конкретно приклад молекулярного водню. Молекула є двоатомною. Достатньо розріджений водень є близьким до ідеального газу і тому є хорошим об'єктом для перевірки теорії.

На графіку представлено експериментальну залежність молярної теплоємності молекулярного водню від температури.

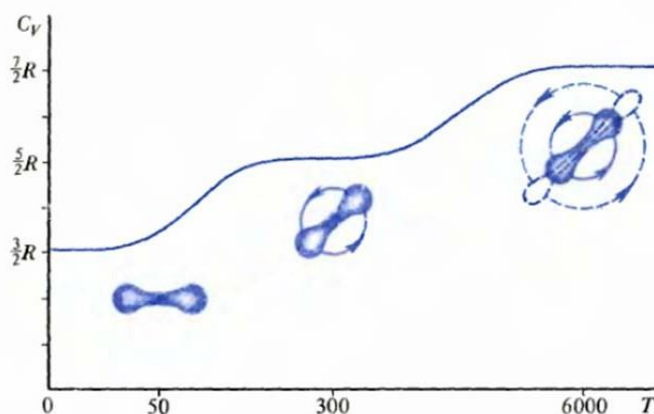


Рис. 3.11 Експериментальна залежність молярної теплоємності молекулярного водню від температури

Як видно із графіка, при низьких температурах теплоємність дорівнює $\frac{3}{2}R$, при кімнатних $\frac{5}{2}R$, а при високих $\frac{7}{2}R$. Таким чином,

молекула водню поводить себе при низьких температурах як точкова молекула, що має лише поступальні ступені вільності без внутрішнього руху; при кімнатних – як жорстка гантель, що поруч з поступальним рухом здійснює обертання; а при високих температурах до цих рухів додаються ще й коливання атомів, що входять у молекулу. Тобто підвищення температури включає інші ступені вільності.

Зауважимо, що існують деякі невеликі інтервали температур, у яких відбувається поступовий перехід між значеннями теплоємностей.

3.7. Елементи квантової теорії теплоємності газу. Якісне представлення

Згідно класичної теорії енергія будь-якого виду руху міняється неперервно, тобто:

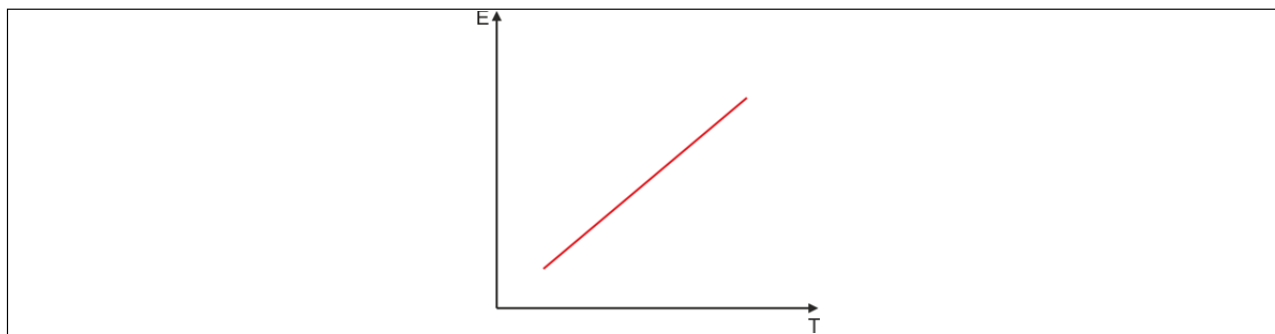


Рис. 3.12 Залежність енергії руху від температури згідно класичної фізики

Згідно квантової механіки неперервно змінюється тільки енергія поступального руху. Основною особливістю руху мікрочастинок є те, що енергія обертального та коливального рухів є дискретною, тобто міняється стрибками (порціями). Молекула не може мати довільне значення енергії обертального і коливального рухів:

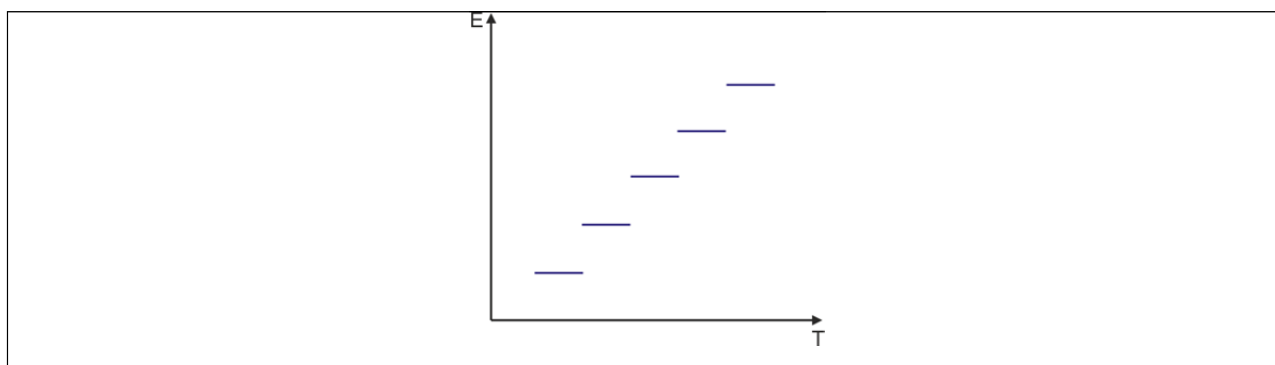


Рис. 3.13 Залежність енергії руху від температури згідно квантової фізики

Мінімальна порція енергії для збудження обертального руху $\Delta E_{об} \approx 10^{-22}$ Дж. Для збудження коливального руху $\Delta E_{кол} \approx 10^{-20}$ Дж. При температурі 300 К, величина середньої енергії поступального руху: $E_{п} \approx 10^{-21}$ Дж.

Зобразимо на діаграмах енергії обертального і коливального рухів. (рис.3.14).

- 1) Візьмемо деяку кімнатну температуру T_1 , середня енергія молекул, яка визначена для даної температури буде більша за $\Delta E_{об}$: $E_{п} > \Delta E_{об}$; і меншою за $\Delta E_{к}$: $E_{п} < \Delta E_{к}$; $E_i = \frac{i}{2}kT$; При даних температурах $i = 5$ тобто крім поступального руху збуджується два коливальних рухи $C_{\mu_7} = \frac{5}{2}R$.
- 2) Візьмемо деяку температуру T_2 , таку, що $E_2 = \frac{i}{2}kT_2$; $E_2 < \Delta E_{об}$, в цьому випадку $C_{\mu_7} = \frac{3}{2}R$. Обертання “виморожується”.
- 3) При T_3 : $E_3 = \frac{i}{2}kT_3$ така, що $E_3 > \Delta E_{к}$, $i = 7$; $C_{\mu_7} = \frac{7}{2}R$. Крім поступального руху існує два обертальних і два коливальних.

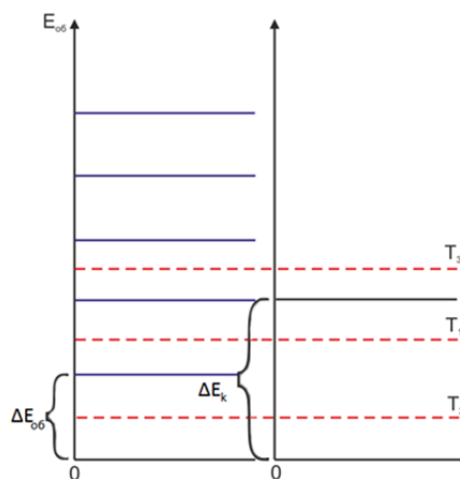
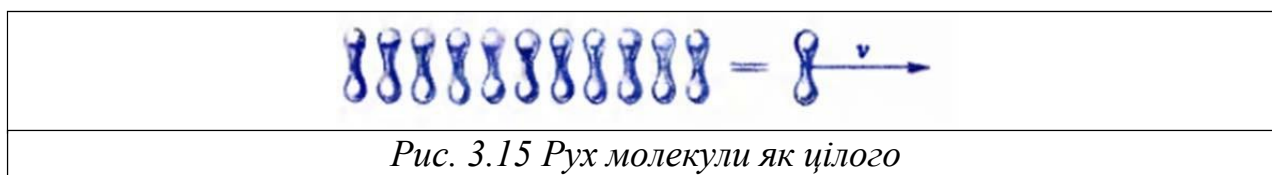


Рис. 3.14 Діаграми енергії обертального та коливального рухів

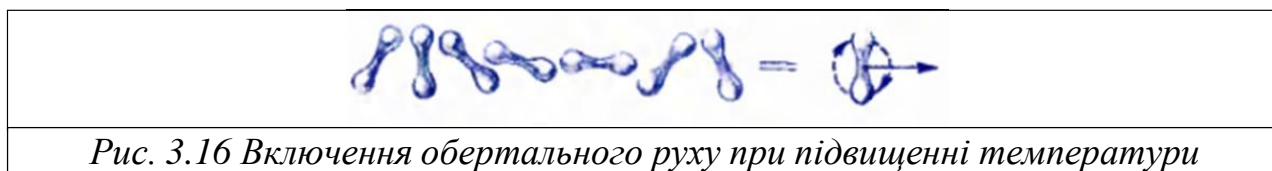
Кожна речовина має свій набір коливальних і обертальних рівнів, який є характеристичним для неї, тобто однозначно її визначає.

Ми пояснили дискретність значень теплоємності молекулярного водню. Однак, перехід від одного режиму руху до іншого відбувається не стрибком при певній температурі, а поступово в деякому невеликому інтервалі температур. Це пояснюється тим, що при певній температурі виникає лише можливість для молекул переходити до іншого режиму руху. Проте ця можливість не реалізується зразу всіма молекулами, а лише їх частиною. В міру збільшення температури все більша частина молекул переходить у інший режим руху і тому крива теплоємності змінюється плавно в деякому інтервалі температур.

При достатньо малій температурі рух молекули водню між зіткненнями подібний до поступального руху твердого тіла:



Коли температура підвищується включаються обертальні ступені вільності і картина руху молекули змінюється – молекула у процесі прямолінійного руху між зіткненнями обертається:



При подальшому підвищенні температури включаються коливальні ступені вільності та рух молекули ще більше ускладнюється. У процесі поступального руху атоми складної молекули коливаються вздовж осі, яка змінює свою орієнтацію у просторі:



Температура збудження обертального руху для молекулярного водню $T_{об} = 85,5 \text{ К}$, а коливального – $T_{к} = 6410 \text{ К}$.

Таким чином, поведінка теплоємності молекулярного водню в залежності від температури повністю пояснюється квантовою механікою. Вона також дає задовільне кількісне пояснення ходу теплоємності. Для обчислення середніх значень обертальної та коливальної енергій молекул необхідно знати розподіл молекул за цими енергіями. Це не може бути зроблено з допомогою розподілу Гіббса. Для розрахунків користуються розподілом Бозе-Енштейна.

Температура $T_{об}$ та $T_{к}$ інших двоатомних газів лежить нижче цих температур для водню. Наприклад, для азоту: $T_{об} = 2,86 \text{ К}$; $T_{к} = 3340 \text{ К}$; для кисню: $T_{об} = 2,09 \text{ К}$; $T_{к} = 2260 \text{ К}$. Пониження температур обумовлене збільшенням маси атомів, що входять у молекулу.

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!



Example 14

Measuring the Specific Heat Capacity

The calorimeter cup in Figure 3.18 is made from 0.15 kg of aluminum and contains 0.20 kg of water. Initially, the water and the cup have a common temperature of 18.0 °C. A 0.040 kg mass of unknown material is heated to a temperature of 97.0 °C and then added to the water. The temperature of the water, the cup, and the unknown material is 22.0 °C after thermal equilibrium is reestablished. Ignoring the small amount of heat gained by the thermometer, find the specific heat capacity of the unknown material.

Reasoning

Since energy is conserved and there is negligible heat flow between the calorimeter and the outside surroundings, the heat gained by the cold water and the aluminum cup as they warm up is equal to the heat lost by the unknown material as it cools down. Each quantity of heat can be calculated using the relation $Q = cm\Delta T$, where, the change in temperature ΔT is always the higher temperature minus the lower temperature. The equation "Heat gained = Heat lost" contains a single unknown quantity, the desired specific heat capacity.

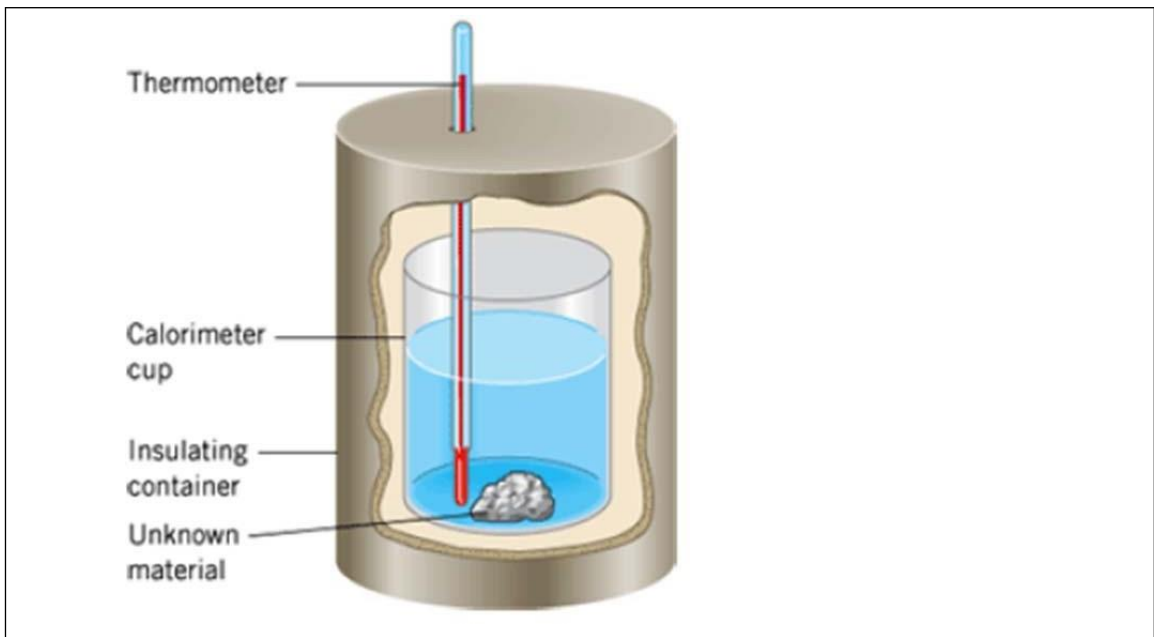


Рис. 3.18 Калориметр, який використовується для визначення теплоємності невідомого матеріалу

Solution

$$(cm\Delta T)_{\text{Al}} + (cm\Delta T)_{\text{water}} = (cm\Delta T)_{\text{unknown}}$$

The changes in temperature for the three substances are

$$\Delta T_{\text{Al}} = \Delta T_{\text{water}} = 22,0\text{ }^{\circ}\text{C} - 18,0\text{ }^{\circ}\text{C} = 4,0\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ and}$$

$$\Delta T_{\text{unknown}} = 97,0\text{ }^{\circ}\text{C} - 22,0\text{ }^{\circ}\text{C} = 75,0\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Table 5 contains values for the specific heat capacities of aluminum and water. Substituting these data into the equation above, we find that

$$c_{\text{unknown}} = \frac{9 \cdot 10^2 \cdot 0,15 \cdot 4 + 4186 \cdot 0,2 \cdot 4}{0,04 \cdot 75} = 1300 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$



!!! Перевір своє розуміння

Check Your Understanding 7

Consider a mass m of a material and a change ΔT in its temperature. Various possibilities for these variables are listed in the table below. Rank these possibilities in descending order (largest first), according to how much heat is needed to bring about the change in temperature.

	(a)	(b)	(c)	(d)
$m(\text{kg})$	2.0	1.5	3.0	2.5
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	15	40	25	20

3.8. Швидкість звуку в газах

Швидкість звуку в газах виражається формулою: $u = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}}$.

Тут γ - це відношення теплоємностей при сталому тиску та сталому об'ємі: $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$. P - тиск газу, ρ - його густина.

Використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона та врахувавши, що $\rho = \frac{m}{V}$, отримаємо:

$$u = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}, \quad (3.16)$$

де μ - молярна маса газу.

Однак формула виявляється правильною лише для одноатомних і частково для двоатомних газів. У багатоатомних газах спостерігається так звана дисперсія звуку - залежність швидкості його поширення від частоти коливань. Так, у вуглекислому газі при частотах від 10^5 до 10^6 Гц швидкість звуку збільшується на 4%. Причиною дисперсії швидкості звуку є залежність теплоємності від частоти. Коливання тіла, яке звучить, поміщеного в газ, викликають швидкі стиснення і розрідження газу, які є адіабатними внаслідок швидкості процесу. При адіабатному стисненні енергія від тіла передається в першу чергу у вигляді енергії поступального і обертального руху молекул. Коливальний рух молекул виникає пізніше, в результаті зіткнення молекул одна з одною, на що потрібен якийсь час. Тому розподіл енергії за ступенями вільності, що відповідає даній температурі, встановлюється не відразу, а після деякого часу, що називається *часом релаксації*. При адіабатному розширенні газу зменшення енергії відбуватиметься в такому ж порядку. При дуже швидких стисненнях і розрідженнях енергія не встигне перейти до коливальних ступенів вільності, що означає зменшення теплоємності C_V і збільшення швидкості звуку.

При малих частотах енергія встигає розподілитися між усіма ступенями вільності. Теплоємність та швидкість звуку сталі.

При дуже великих частотах (10^6 Гц і вище) коливальні ступені вільності не беруть участі у розподілі енергії, теплоємність стає меншою, але вона стала, сталою є і швидкість звуку. У перехідній області $10^5 - 10^6$ Гц відбувається поступове випадіння ступенів вільності коливального руху молекул, теплоємність і швидкість

звуку в цій області змінюються. На рисунку приведена крива залежності квадрата швидкості звуку в вуглекислому газі від логарифма частоти.

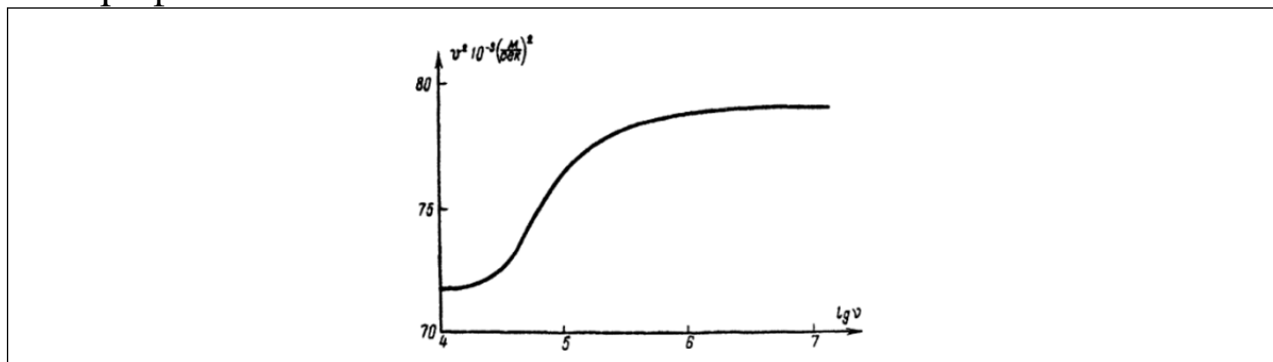


Рис.3.19 Графік залежності квадрата швидкості звуку від логарифма частоти для вуглекислого газу

Як відомо з акустики, енергія звукової хвилі зменшується зі збільшенням відстані від джерела звуку. Для плоскої хвилі, в якій зменшення інтенсивності не пов'язане із збільшенням поверхні хвилі, що має місце в сферичній хвилі, інтенсивність змінюється за законом:

$$I = I_0 e^{-\beta d} \quad (3.17)$$

де β - коефіцієнт поглинання, d - відстань від джерела звуку. Коефіцієнт β залежить від внутрішнього тертя в газі, теплопровідності і від частоти. Як показав П. М. Лебедев, при дуже великих частотах в області коротких ультразвукових хвиль поглинання зростає настільки, що ультразвукові хвилі загасають вже на відстані декількох міліметрів від джерела звуку.

3.9. Ізотермічний процес і робота при цьому процесі

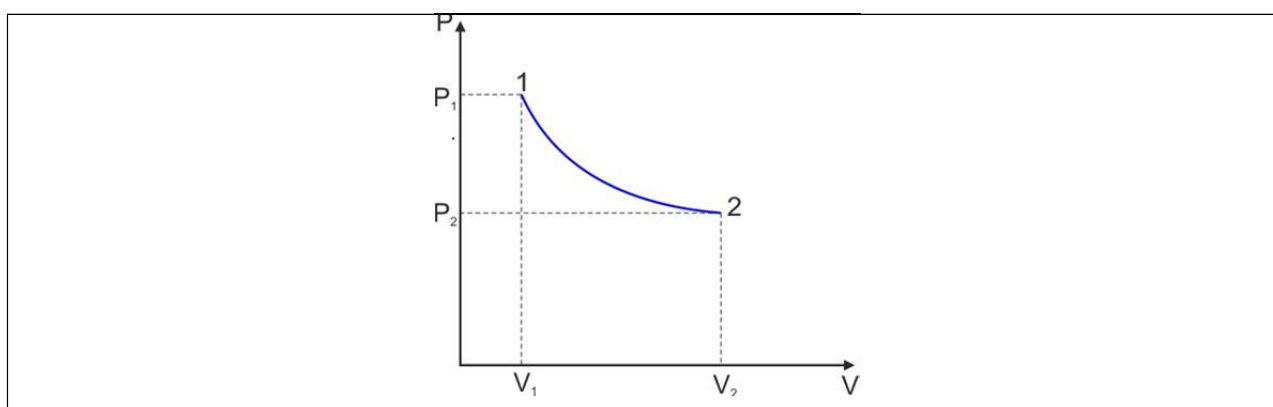


Рис.3.20 Ізотермічний перехід від стану 1 до стану 2

$\delta Q = dU + \delta A$. Для ізотермічного процесу $T = \text{const}$, $dU = \frac{i}{2} R dT$;

$$dT = 0 \rightarrow dU = 0.$$

Тоді перший принцип термодинаміки набуває вигляду

$$\delta Q = \delta A \quad (3.18)$$

Для того щоб відбувся ізотермічний процес він повинен іти повільно, якщо $\Delta A > 0$, то згідно з формули (3.18), $\Delta Q > 0$, тобто система виконує роботу за рахунок тепла, яке поступає ззовні. Отже система легко обмінюється теплом з навколишнім середовищем.

Візьмемо 1 моль ідеального газу:

$$dA = P \cdot dV; \quad PV_{\mu} = RT; \quad P = \frac{RT}{V_{\mu}}; \quad dA = RT \frac{dV_{\mu}}{V_{\mu}}; \quad (3.19)$$

$$A = \int_1^2 dA = RT \ln \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}};$$

Для довільної маси, враховуючи що $V = \frac{m}{\mu} V_{\mu}$;

$$A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.20)$$

3.10. Адіабатний процес

Адіабатний процес – це процес який відбувається без обміну теплом з навколишнім середовищем $\square \circ Q = dU + \square \circ A; \square \circ Q = 0;$

$$dU = -\square \circ A; \square \circ A = -dU. \quad (3.21)$$

Для того щоб процес наближався до адіабатного, потрібно щоб він відбувався дуже швидко, і система не встигала обмінюватися теплом з навколишнім середовищем. Якщо $\Delta A > 0 \rightarrow \Delta U < 0$, це означає що система виконує додатну роботу за рахунок зміни внутрішньої енергії системи.

Якщо $\Delta A < 0 \rightarrow \Delta U > 0$, то над системою виконується робота і тоді внутрішня енергія зростає.

Розглянемо адіабатний процес для одного моля: $PdV = -\frac{1}{2} RdT$, якщо $\Delta V > 0$ - газ розширюється. Згідно останньої формули він охолоджується і навпаки.

Якщо газ адіабатно стискається, то він нагрівається. Виведемо рівняння адіабати.

- 1) Знайдемо зв'язок між об'ємом і температурою для одного моля ідеального газу при адіабатному процесі:

$$PdV_{\mu} = -\frac{i}{2} R dT$$

$$VT: \begin{cases} PV_{\mu} = RT \end{cases}$$

Поділимо перше рівняння на друге:

$$\frac{dV_{\mu}}{V_{\mu}} = -\frac{C_7 dT}{R T}; \ln \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}} = -\frac{C_7}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}; \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{-\frac{C_7}{R}}; \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}}\right)^{\frac{R}{C_7}};$$

$$\frac{R}{C_7} = \frac{C_p - C_7}{C_7} = \frac{R}{\gamma - 1} = \gamma - 1; \frac{C_p}{C_7} = \gamma;$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}}\right)^{\gamma} \quad (3.22)$$

- 2) Знайдемо зв'язок між тиском і температурою:

$$PT: \frac{P_1 V_{\mu 1}}{T_1} = \frac{P_2 V_{\mu 2}}{T_2}; \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}} = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}; \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}}\right)^{\gamma - 1}; \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma - 1} \frac{T_2^{\gamma - 1}}{T_1^{\gamma - 1}}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma - 1};$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (3.23)$$

- 3) Знайдемо зв'язок між тиском і об'ємом:

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} = \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}}\right)^{\gamma - 1};$$

$$P_1 V_{\mu 1}^{\gamma} = P_2 V_{\mu 2}^{\gamma}; \quad PV^{\gamma} = \text{const} \quad (3.24)$$

Формула (3.24) носить назву *рівняння С. Пуассона*.

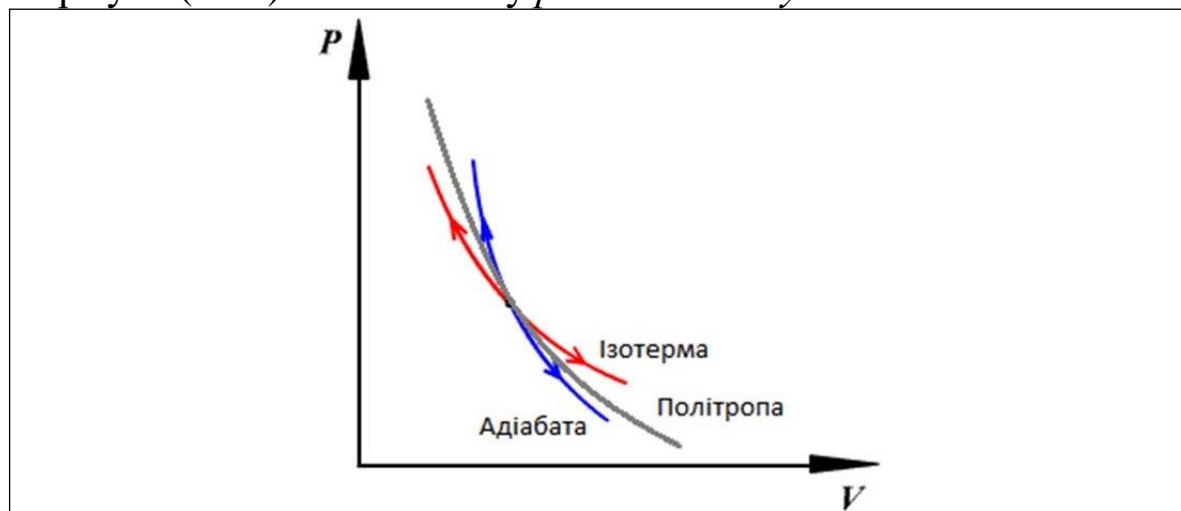


Рис.3.21 Графіки адіабати, ізотерми, політропи

Реальні процеси тільки наближаються до ізотермічного чи адіабатного. Вони називаються *політропними*. Рівняння політропи має вигляд:

$$PV^k = \text{const} \quad (3.25).$$

Якщо $k = 1$, $PV = \text{const}$ - рівняння ізотерми.

Якщо $k = \gamma$ то (3.25) стає рівнянням Пуассона.

Якщо $k = 0$ – процес ізобарний, а якщо $k \rightarrow \infty$ – процес ізохорний.

3.11. Робота при адіабатному процесі

Перший принцип термодинаміки для адіабатного процесу має вигляд $\delta Q = 0$;

$$\delta A = -dU = -\frac{i}{2} R dT;$$

$$A = -\frac{i}{2} R \int_1^2 dT = -\frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = C_V (T_1 - T_2) = C_V T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Враховуючи співвідношення між температурами та об'ємами у попередньому параграфі. $A = C_V T_1 \left(1 - \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 2}}\right)^{\gamma-1}\right)$; $C_p = C_V + R$;

$$R = C_p - C_V ; \frac{C_p}{R} = \frac{\gamma}{\gamma-1} ;$$

$$A = \frac{R}{\gamma-1} T_1 \left(1 - \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 2}}\right)^{\gamma-1}\right). \quad (3.26)$$

Остання формула використовується для визначення роботи одного моля ідеального газу, при адіабатному процесі. Для довільної маси газу формула набере вигляду:

$$A = \frac{m R T}{\mu \gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right) \quad (3.27)$$

3.12. Цикл Карно

Французький вчений Дені Карно запропонував до розгляду цикл, який складається з двох ізотерм і двох адіабат, і отримав назву *цикл Карно*. Робочим тілом оборотного циклу Карно є ідеальний газ.

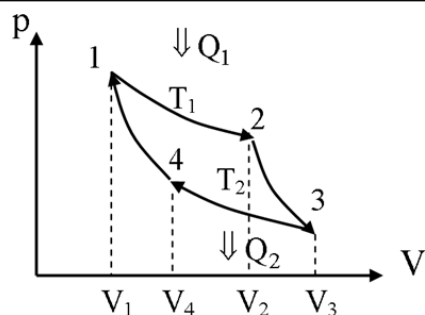


Рис.3.22 Ідеальний цикл Карно

Розглянемо цикл частинами. Спочатку процес $1 \rightarrow 2$: $T_1 = \text{const}$.

При ізотермічному процесі $1 \rightarrow 2$ система бере з навколишнього середовища деяку кількість теплоти Q_1 . Робота яка виконується в результаті ізотермічного процесу визначається за формулою:

$$A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}}; A_{12} > 0. \quad (3.28)$$

Наступний: $2 \rightarrow 3$: $Q = 0$ – процес адіабатний;

$$A_{23} = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 3}} \right)^\gamma \right); A_{23} > 0; \quad (3.29)$$

Потім: $3 \rightarrow 4$: $T_2 = \text{const}$ – ізотермічний процес.

Ізотермічний процес $3 \rightarrow 4$, може відбутися тоді, коли система віддає навколишньому середовищу деяку кількість теплоти Q_2 :

$$A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_{\mu 4}}{V_{\mu 3}}; A_{34} < 0; \quad (3.30)$$

І завершальний: $4 \rightarrow 1$: $Q = 0$ – процес адіабатний;

$$A_{41} = -A_{14} = -\frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 4}} \right)^\gamma \right). \quad (3.31)$$

Запишемо співвідношення між температурами і об'ємами, для адіабатних процесів даного циклу:

$$2 \rightarrow 3: \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 3}} \right)^{\gamma-1}$$

$$1 \rightarrow 4: \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 4}} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 3}} = \frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 4}} \text{ – умова замкненості циклу.} \quad (3.32)$$

Знайдемо загальну роботу, яка виконується в результаті замкненого циклу:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = A_{12} + A_{23} + A_{34} - A_{41};$$

$$A = RT_1 \ln \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}} + \frac{RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 3}} \right)^{\gamma-1} \right) + RT_2 \ln \frac{V_{\mu 4}}{V_{\mu 3}} - \frac{RT_2}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 4}} \right)^{\gamma-1} \right)$$

Враховуючи умову замкненості, другий і четвертий доданок скорочується. Позначимо:

$A_{12} = Q_1$; $A_{34} = -Q_2$; $A = Q_1 - Q_2 > 0$. У координатах PV – це площа, обмежена циклом. Теплова машина Карно виконує роботу за рахунок різниці тієї кількості теплоти, яку вона бере з навколишнього середовища, і тієї кількості теплоти яку віддає назад в навколишнє середовище.

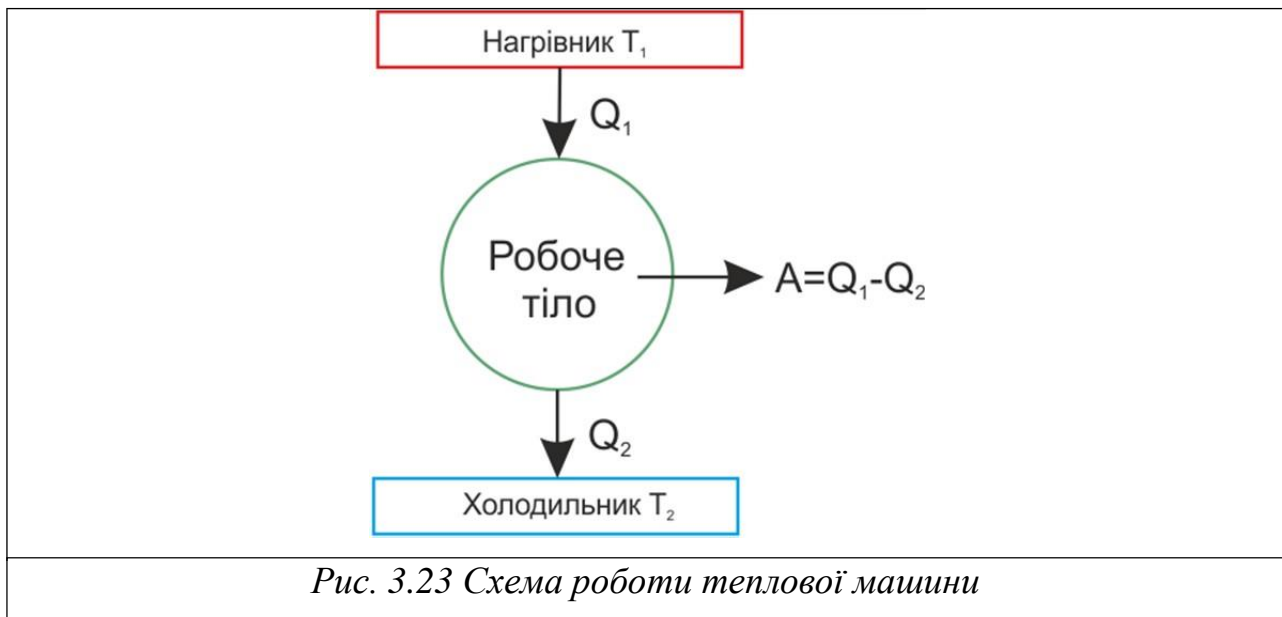
Визначимо ККД цієї машини:

$$\eta = \frac{A_{\text{к}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (3.33);$$

$$\eta = \frac{A_3}{RT_1 \ln \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}} + RT_2 \ln \frac{V_{\mu 4}}{V_{\mu 3}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.34)$$

T_1 - температура нагрівника; T_2 - температура холодильника.

Схематично роботу такої машини можна зобразити так:



Як видно з вище написаних формул $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$. Оскільки навіть для ідеальної теплової машини, система обов'язково віддає деяку кількість теплоти в навколишнє середовище.

Запустимо цикл Карно в зворотному напрямку $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Газ розширюється і виконує додатну роботу при меншій температурі, а стискується і виконує від'ємну роботу при вищій

температурі. Загальна робота $A < 0$ – це означає що робота виконується над системою. Схематично роботу такої машини можна зобразити так:

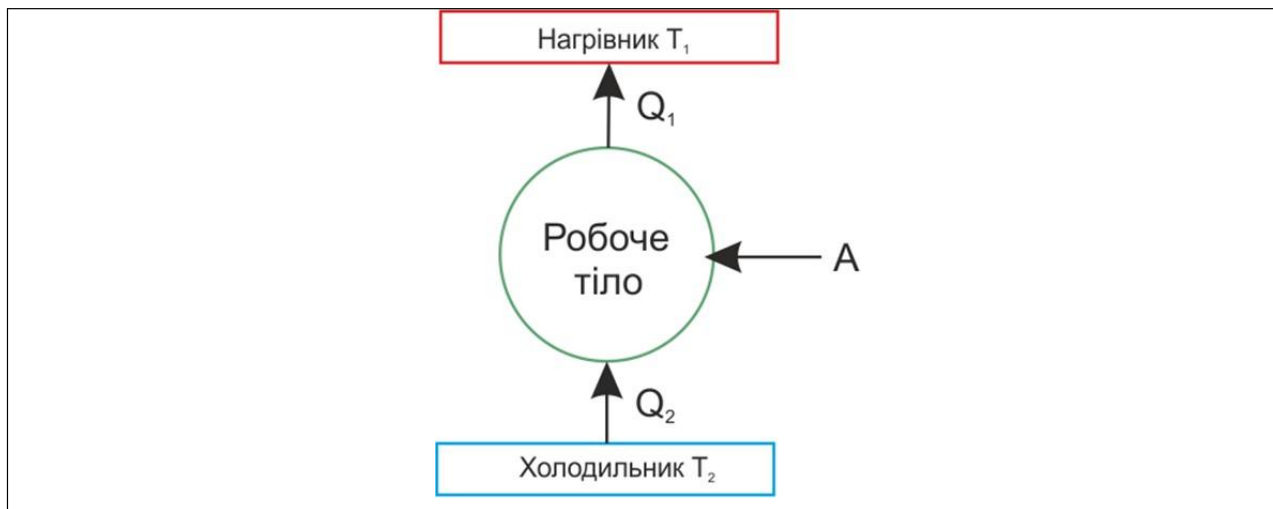


Рис. 3.24 Схема роботи холодильної машини

Для того, щоб тепло перенести від менш нагрітого тіла необхідно виконати роботу над самим робочим тілом. Якщо вибрати довільний інший цикл, то для знаходження коефіцієнта корисної дії використовують формулу. $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$.

Карно сформулював наступну першу теорему: «Всі оборотні машини, які працюють за циклом Карно, мають однаковий ККД, який не залежить від виду робочого тіла і конструктивних деталей здійсненого циклу».

Розглянемо довільний цикл. Розіб'ємо цикл на довільну нескінченно велику кількість циклів Карно. Виділимо два сусідніх цикли А і В. По адиабаті а, b в циклі А відбувається додатна робота, а в циклі В по цій адиабаті – від'ємна.

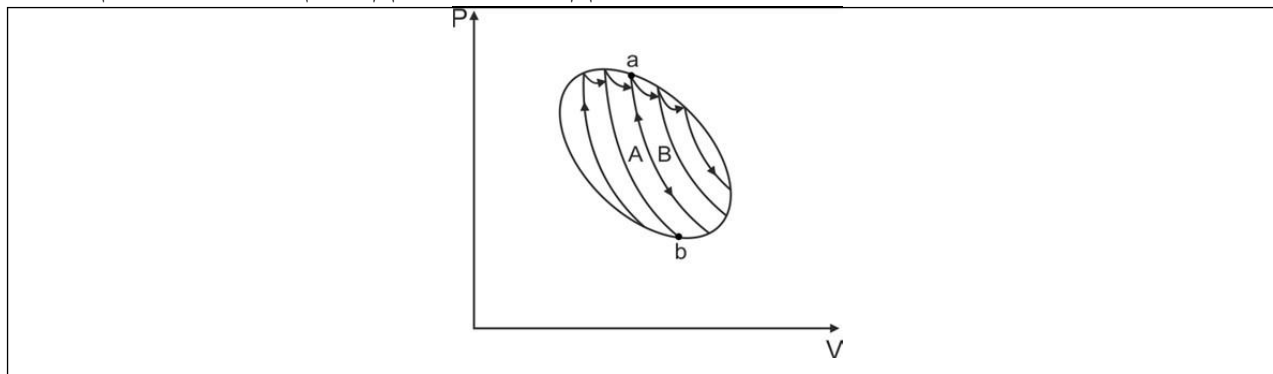


Рис. 3.25 Довільний циклічний процес можна розділити на нескінченно велику кількість циклів Карно

Загальна робота по адіабаті $ab = 0$. Аналогічно міркуючи, можна знехтувати всіма адіабатами, залишивши лише ізотерми, які в границі, прямуватимуть до кривої, яка зображає процес. Завжди можна знайти з цієї сукупності циклів Карно такий, де

$$\eta = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}},$$

T_{\max} — максимальна температура для реального циклу;

T_{\min} — мінімальна температура.

Коефіцієнт корисної дії всіх інших циклів менший, або рівний ККД цього циклу, а отже ККД всього довільного циклу

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

T_1 — максимальна температура циклу;

T_2 — мінімальна температура.

$$\text{Для циклу Карно } \eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad (3.35)$$

$$\text{Для довільного циклу } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_K \quad (3.36)$$

З останньої нерівності випливає друга теорема Карно:

ККД необоротної машини, яка працює з нагрівником і холодильником, завжди менший за ККД оборотної машини, яка працює за циклом Карно з тим же нагрівником і холодильником.

3.13. Другий принцип термодинаміки

$$\text{Для циклу Карно, згідно (3.35): } \eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Для довільного циклу: $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$. З формули видно, що ККД, не може бути більшим за 1, хоча остання формула не виключає рівності одиниці. Це буде рівне тоді, коли $Q_2 = 0$, тобто коли теплота не віддається в навколишнє середовище. З цих міркувань другий принцип термодинаміки формулюється так:

«Не можна побудувати такої машини яка працює за замкнутим циклом, і все тепло яке одержує з навколишнього середовища перетворює в роботу. Деяку кількість теплоти машина повинна передавати середовищу».

Кельвін другий закон термодинаміки сформулював так:

«Неможливий циклічний процес, єдиним результатом якого є робота і обмін теплотою з одним тепловим резервуаром» 1850 р.

Клаузіус в 1855 р. дав таке формулювання:

«Неможливий циклічний процес, єдиним результатом якого була б передача теплоти від менш нагрітого тіла, до більш нагрітого тіла.»

Можна показати що вони рівносильні.

Якби можна було створити машину, яка працювала б з одним нагрівником, тобто $Q_2 = 0$, причому температура нагрівника повинна бути більшою за 0°K . Якби таку машину приєднати до вод світового океану, який має величезний запас теплової енергії, то вона б працювала вічно. Такий двигун, який називається вічним двигуном другого роду створити не можливо. Звідси слідує ще одне формулювання другого принципу термодинаміки: *«Вічний двигун другого роду не можливий»*.

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!



Example 15

An Automobile Engine

All automobile engine has an efficiency of 22.0% and produces 2510 J of work. How much heat is rejected by the engine?

Reasoning

Energy conservation indicates that the amount of heat rejected to the cold reservoir is the part of the input heat that is not converted into work. The work is given, and the input heat can be obtained since the efficiency of the engine is also given.

Knowns and Unknowns

The following data are available:

Description	Symbol	Value
Efficiency of engine	η	22% (0,22)
Magnitude of work	W	2510 J
<i>Unknown Variable</i>		
Magnitude of rejected heat	Q_2	?

Modeling the Problem

Step 1. The Conservation of Energy

According to the energy-conservation principle, the magnitudes of the input heat Q_1 , the work done A , and the rejected heat Q_2 are related according to $Q_1 = A + Q_2$. Solving for Q_2 gives Equation (3.3) at the right. In this result, A is known, but Q_1 is not, although it will be evaluated in Step 2.

$$Q_2 = Q_1 - A$$

Step 2. Engine Efficiency

Equation (3.36) gives the engine efficiency as $\eta = \frac{A}{Q_1}$. Solving

for Q_1 , we find that $Q_1 = \frac{A}{\eta}$

which can be substituted into Equation (3.3) as shown in the right column.

$$Q_2 = Q_1 - A = \frac{A}{\eta} - A.$$

Solution

Combining the results of each step algebraically, we find that

$$Q_2 = Q_1 - A = \frac{A}{\eta} - A.$$

The magnitude of the rejected heat, then, is

$$Q_2 = A \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) = 2510 \left(\frac{1}{0,22} - 1 \right) = 8900 \text{ J.}$$

▲▲▲

3.14. Ентропія

1) Розглянемо оборотний цикл Карно

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \\ 1 - \frac{Q_2}{Q_1} &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \frac{Q_2}{Q_1} &= \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \end{aligned}$$

Врахуємо, що Q_2 – від’ємна величина.

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (3.37)$$

$\frac{Q}{T}$ – зведена теплота

Сума зведених теплот для оборотного циклу Карно дорівнює нулю.

2) Розглянемо необоротний цикл Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{Q_2}{T_2} \leq 1 - \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} \leq \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0} \quad (3.38)$$

Сума зведених теплот для необоротного циклу Карно не може бути більшою нуля.

3) Розглянемо довільний оборотний цикл.



Розіб'ємо довільний цикл на довільну нескінченну велику кількість оборотних циклів Карно. Тобто для кожного з них буде справедлива формула (3.37). Тоді для загального циклу:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

Оскільки цикли оборотні, то суму можна замінити інтегралом:

$$\boxed{\oint \frac{dQ}{T} = 0} \quad (3.39)$$

Якщо довільний цикл оборотний, то сума зведених теплот по всьому циклу дорівнює нулю.

4) Розглянемо довільний необоротний цикл Карно.

Такий цикл можна розбити на довільну нескінченно велику кількість необоротних циклів Карно. Для кожного з них буде справедлива формула (3.38). Просумуємо по всіх циклах:

$$\boxed{\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0} \quad (3.40)$$

До інтеграла перейти не можна, оскільки цикл не оборотний. Сума зведених теплот довільного необоротного циклу не може бути більшою нуля.

5) Покажемо, що сума зведених теплот є *функцією стану*.

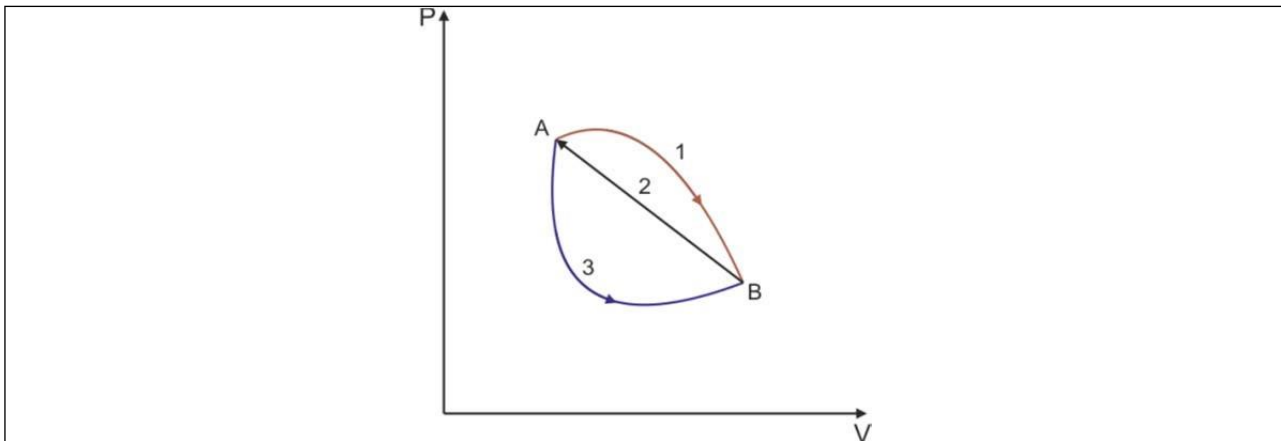


Рис. 3.27 До виведення твердження, що сума зведених теплот є функцією стану

Перейдемо зі стану А в стан В шляхом 1, а зі стану В в стан А шляхом 2:

$$\int_{A \text{ по } 1}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B \text{ по } 2}^A \frac{dQ}{T} = 0$$

Здійснимо перехід від А до В шляхом 3, а назад шляхом 2:

$$\int_{A \text{ по } 3}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B \text{ по } 2}^A \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{A \text{ по } 1}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A \text{ по } 3}^B \frac{dQ}{T}$$

Як видно з останньої формули сума зведених теплот не залежить від шляху по якому відбувається процес, а визначається лише початковим і кінцевим станами, тобто є функцією стану. Отже, можна ввести величину, яка є функцією стану і різниця якої в двох станах дорівнює сумі зведених теплот. Введена таким чином величина називається **ентропією**.

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A \quad (3.41)$$

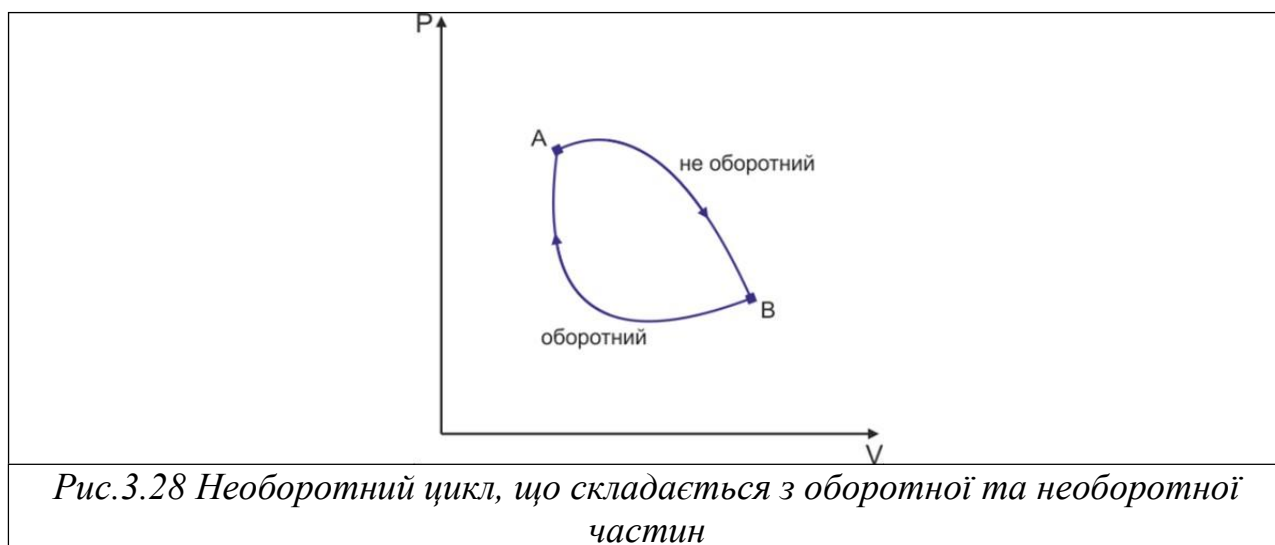
S_B – ентропія в стані В,

S_A – ентропія в стані А.

Формула (3.41) дає можливість визначити різницю ентропії в двох станах, а не її абсолютне значення.

б) Розглянемо цикл, який складається з двох частин.

Одна частина оборотна, інша – необоротна. У загальному цикл також необоротний.



Перехід $A \rightarrow B$ по 1:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

Перехід $B \rightarrow A$ по 2:

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} = 0$$

Маємо за цикл:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Вибрана нами система є замкненою та ізольованою. Тобто не обмінюється теплом з навколишнім середовищем

$$\Delta Q_i = 0; S_A - S_B \leq 0$$

Або

$$S_A \leq S_B \tag{3.42}$$

Отже, якщо система замкнена і її процес оборотний, то

$$S_A - S_B = 0,$$

якщо система замкнена і її процес необоротний, то

$$S_A - S_B < 0,$$

тобто ентропія зростає в системах залишених самих на себе, коли процеси ідуть необоротним шляхом. Формула (3.42) виражає один з основних фундаментальних законів природи.

3.15. Ентропія і порядок

Якщо збільшується кількість імовірних станів системи, то ентропія такої системи зростає. Больцман запропонував зв'язок між ентропією і ймовірністю

$$S = k \ln W \quad (3.43)$$

Згідно цієї формули, чим більш впорядкована система, тим меншою кількістю мікростанів вона реалізується. Наприклад, припустимо, що частинки закріплені у визначених місцях, існує тільки один мікростан $S = k \ln 1 = 0$. Чим більша кількість мікростанів, тим більше невпорядкована система. Отже, ентропія є мірою впорядкованості. Рівновага системи є найбільш імовірним станом при якому ентропія досягає свого максимального значення.

Ентропія в оборотних процесах змінюється під впливом зовнішніх умов. Механізм дії зовнішніх умов наступний: зовнішні умови визначають ті мікростани системи, які їй доступні, а також їх кількість. В межах допустимих мікростанів система досягає рівноважного стану, а ентропія відповідного значення, звідси випливає формулювання другого принципу термодинаміки:

Система, замкнена сама на себе, рухається в напрямку рівноважного стану, а ентропія зростає до тих пір, поки не досягне максимального значення, яке узгоджене з зовнішніми умовами.

Отже, перший принцип термодинаміки показує кількісні співвідношення між величинами при різних змінах стану системи, а другий принцип термодинаміки вказує на напрямок цих змін у системі, якщо вони можуть відбитися чи на відсутність змін, якщо вони не можливі.

Якщо імовірність події W , то твердження, що вона відбулась містить 1 біт інформації (2 події “так чи ні”):

$$I = - \log_2 W \quad (3.44)$$

Нехай система у будь-якому з W рівноважних станів:

а) якщо невідомо у якому, то $S = S_{\max} = k \ln W$; $I = I_{\min} = 0$

б) якщо точно відомо у якому, то $S = S_{\min} = k \ln 1 = 0$; $I = I_{\max} = \log_2 W$

Безпорядок зростає - інформація спадає. Як тільки ми щось взнали, виміряли – інформація зростає, а ентропія – зменшується. Ці дві величини взаємно доповнюють одна одну:

$$S + I = \text{const} \quad (3.45)$$

Природа прагне до максимуму ентропії, а людина – до максимуму інформації.

Якщо у природі, в науці нема хороших і поганих речовин, енергій. То функція – ентропія – може бути пов'язана з поганим чи хорошим. Легше зробити зростання ентропії, ніж інформації. Зменшення ентропії завжди потребує затрат енергії.

Без порядку ніщо не може існувати, без хаосу ніщо не може розвиватися.

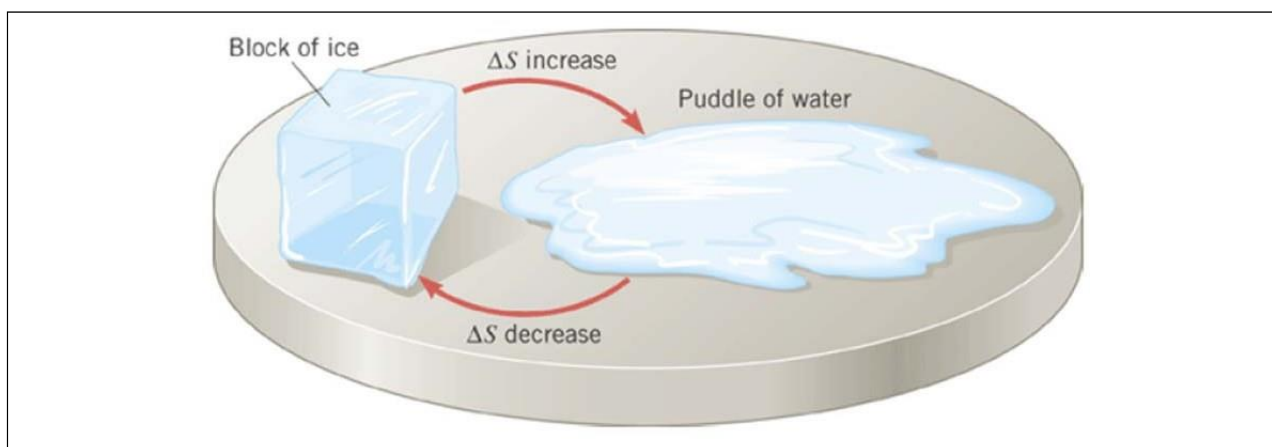


Рис. 3.29 Шматок льоду перетворюється у краплину води, як приклад зміни ентропії

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!



Example 16

Order to Disorder

Find the change in entropy that results when a 2,3 kg block of ice melts slowly (reversibly) at 273 K (0 °C).

Reasoning

Since the phase change occurs reversibly at a constant temperature, the change in entropy can be found by using Equation (3.41), $= \frac{Q}{T}$, where Q is the heat absorbed by the melting ice. This heat can be determined by using the relation $Q = mL$, where m is the mass and $L = 3,35 \cdot 10^5$ J/kg is the latent heat of fusion of water.

Solution

Using Equation (3.41), we find that the change in entropy is

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{mL}{T} = \frac{2,3 \text{ kg} \cdot 3,35 \cdot 10^5 \text{ J/kg}}{273 \text{ K}} = +2,8 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

a result that is positive, since the ice absorbs heat as it melts.

▲▲▲

!!! Перевір своє розуміння

Check Your Understanding 8

Two equal amounts of water are mixed together in an insulated container. The initial temperatures of the water are different, but the mixture reaches a uniform temperature. Do the energy and the entropy of the water increase, decrease, or remain constant as a result of the mixing process?

	Energy of the Water	Entropy of the Water
a	Increases	Increases
b	Decreases	Decreases
c	Remains constant	Decreases
d	Remains constant	Increases
e	Remains constant	Remains constant

3.16.

Ентропія в процесах ідеального газу

Згідно першого закону термодинаміки $\delta Q = dU + \delta A$

$$\delta Q = C_v dT + p dV$$

Для одного моля:

$$PV = RT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V} \quad (*)$$

Кожен доданок поділимо на T

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}$$

Підставимо (*) в останню формулу

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_v \ln T + R \ln V) \quad (3.46)$$

1) T – const

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{T} &= (R \ln V) \\ \frac{\delta Q}{T} &= R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$S_2 - S_1 = dS = \frac{dQ}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.47)$$

При збільшенні об'єму ентропія зростає, оскільки зростає кількість можливих місць, які може зайняти незмінна кількість частинок.

2) $V - \text{const}$

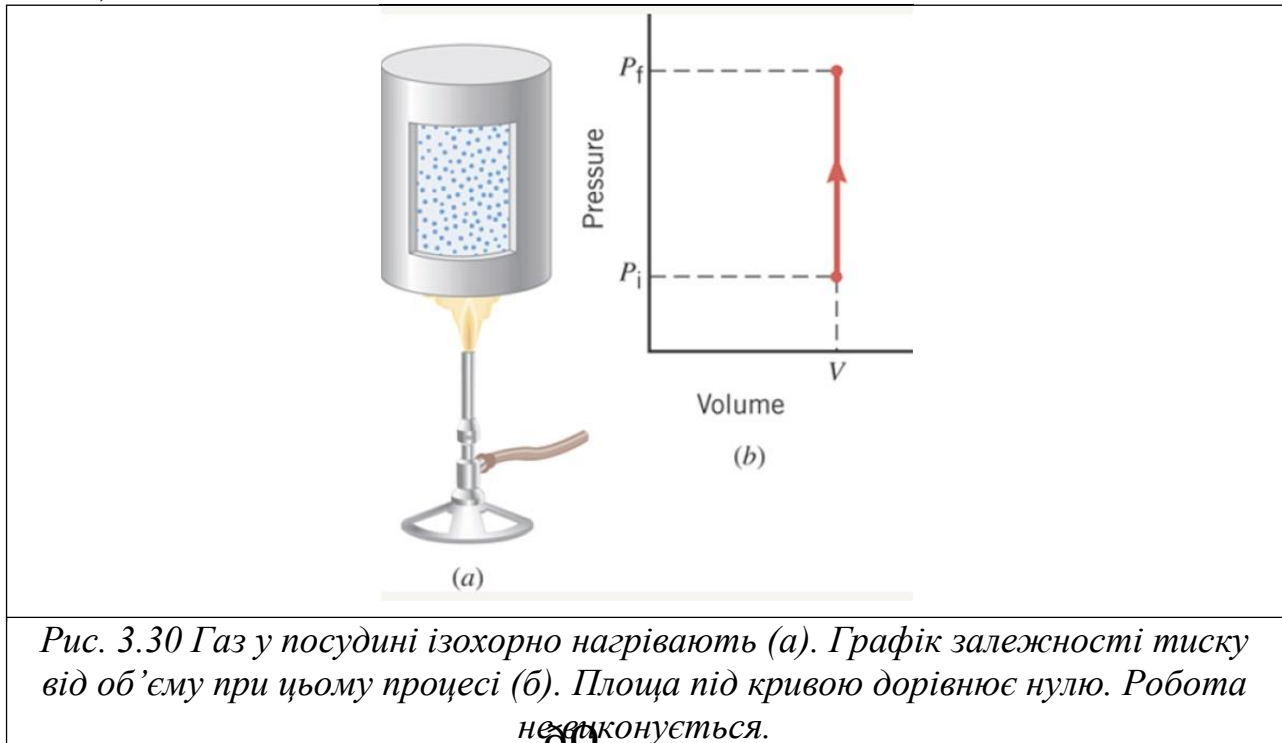


Рис. 3.30 Газ у посудині ізохорно нагрівають (а). Графік залежності тиску від об'єму при цьому процесі (б). Площа під кривою дорівнює нулю. Робота не виконується.

$$\frac{dQ}{T} = d(C_V \ln T)$$

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3.48)$$

Із збільшенням температури ентропія зростає, оскільки зростає кількість енергетичних станів.

3) адіабатний процес

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Згідно адіабатного процесу

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ S_2 - S_1 &= C_V \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = -C_V (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \ln \frac{V_2}{V_1} (R - C_V (\gamma - 1)) = 0 \end{aligned} \quad (3.49)$$

При адіабатному процесі ентропія не змінюється. Це можна пояснити так: при адіабатному розширенні ентропія зростає за рахунок збільшення об'єму, але зменшується за рахунок зменшення температури. Два процеси врівноважують один одного.

3.17. Третій принцип термодинаміки.

Недосяжність абсолютного нуля

Дослідження при низьких температурах, які були проведені В. Нернстом в кінці XIX ст. дали можливість сформулювати **третій принцип термодинаміки**:

в міру наближення температури до 0К ентропія всякої рівноважної системи при ізотермічних процесах перестає залежати від будь-яких параметрів стану і в границі приймає одну і ту ж величину для всіх систем:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\delta S}{\delta x} \right)_T = 0 \quad (3.50)$$

x – довільний параметр.

Третій принцип термодинаміки має значення саме при низьких температурах. Він дозволяє визначити сталу при визначенні ентропії

$$S_B = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A$$

Фізичний зміст ентропії втрачається при 0К, тому що її граничне значення одне і те ж для всіх систем, яке для зручності прийняте рівним 0.

Нернст не використовував саме поняття ентропії. Оскільки при 0К сума зведених теплот не залежить від значення будь-якого параметра системи, то це означає, що при $T \rightarrow 0K$ нульова ізотерма співпадає з нульовою адіабатою. Ізотермічний процес є одночасно адіабатним. Це ще одне формулювання третього принципу термодинаміки.

Наслідком третього принципу термодинаміки є недосяжність абсолютного нуля. Доведемо, що 0К досягнути не можна. Доведемо це від супротивного. Припустимо, що ми досягнули 0К. Розглянемо цикл Карно. Виберемо цей цикл у координатах T, S.

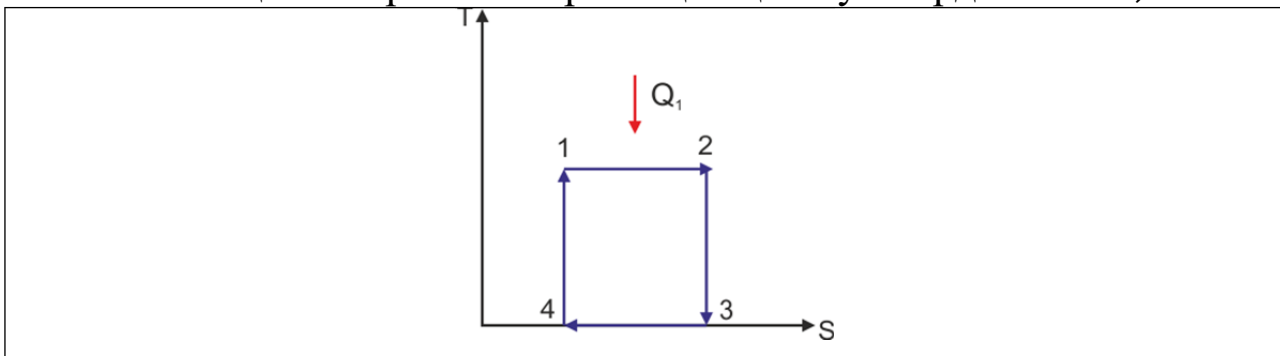


Рис. 3.31 Цикл Карно в координатах TS. До виведення недосяжності абсолютного нуля температур

$$\Delta S = S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{Q_1}{T} G 0$$

$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$ — адіабатний процес
 $\Delta S_{34} = 0$, бо нульова ізотерма співпадає з нульовою адіабатою.

Ми отримали протиріччя з якого слідує, що ОК досягнути не можна: для циклу $\Delta S = 0$; в нашому випадку $\Delta S = \Delta S_{12} G 0$.

3.18. Метод термодинамічних потенціалів. Термодинамічні функції

Диференціальні форми. Повний диференціал. Ми позначали нескінченно малі величини $\delta Q, dU, \delta A$ по різному: символами δ та d , вказавши на те, чи є функція функцією стану чи функцією процесу. *Необхідність подібних позначень обумовлена різницею у властивостях цих нескінченно малих величин.*

Зупинимось на цьому більш детально. Спочатку розглянемо випадок однієї незалежної змінної, наприклад x . Диференціал цієї величини – dx . Нехай $f(x)dx$ – нескінченно мала величина, де $f(x)$ – довільна функція. Цю нескінченно малу величину можна представити у вигляді нескінченно малого приросту деякої функції $F(x)$ в двох сусідніх точках, що знаходяться на відстані dx , тобто у вигляді: $f(x)dx = F(x + dx) - F(x)$. Причому в якості $F(x)$ слід взяти первісну від $f(x)$: $F(x) = \int f(x)dx$.

Отже, у випадку *однієї змінної* практично завжди можна нескінченно малу величину розглядати як нескінченно малий приріст деякої функції. *При цьому нескінченно мала величина $f(x)dx$ називається повним диференціалом.* Як нескінченно малий приріст функції F він записується у вигляді: $dF(x) = f(x)dx$.

Тут символ d використовується для позначення нескінченно малого приросту функції.

По іншому буде у випадку *двох та більше змінних*. Нехай для двох змінних маємо нескінченно малу величину:

$$\sigma = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

у якій $P(x, y)$, $Q(x, y)$ є деякими функціями від x та y . Нескінченно малу величину ми позначили без використання символів δ чи d , оскільки невідомо який символ використати. Чи можна представити цю величину як приріст деякої функції $F(x, y)$ від змінних x та y в двох сусідніх точках, тобто у вигляді:

$$F(x + dx, y + dy) - F(x, y) = \sigma?$$

Це є можливим у випадку певного співвідношення між P , Q , тобто:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = F(x + dx, y + dy) - F(x, y)$$

Розклавши $F(x + dx, y + dy)$ у ряд по dx , dy та обмежившись першим членом, отримаємо:

$$F(x + dx, y + dy) = F(x, y) + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy.$$

Тоді попередня формула набере вигляду:

$$Pdx + Qdy = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy.$$

А оскільки x та y – незалежні величини, то

$$P = \frac{\partial F}{\partial x}; \quad Q = \frac{\partial F}{\partial y};$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \cdot \partial y}; \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \cdot \partial x};$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

Таким чином, ми довели, що нескінченно мала величина:

$$\sigma = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

може бути представлена у вигляді нескінченно малого приросту іншої функції $F(x, y)$ у вигляді $Pdx + Qdy = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy$,

якщо функції задовольняють умові: $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$, яка є необхідною та

достатньою. У цьому випадку нескінченно мала величина називається *повним диференціалом* та позначається:

$$\sigma = Pdx + Qdy = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy = dF,$$

тобто є нескінченно малим приростом функції F , для якого використовується символ dF , що вказує у явному виді величину F , про приріст якої іде мова.

Основна властивість нескінченно малих величин, що є повними диференціалами, полягає у тому, що інтеграл від них виду:

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy)$$

між двома довільними точками (x_1, y_1) та (x_2, y_2) залежить від положення початкової та кінцевої точок, і не залежить від шляху, що їх з'єднує. Цей інтеграл визначається за формулою:

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (Pdx + Qdy) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dF = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1).$$

Остання формула явно показує, що інтеграл від нескінченно малої величини, що є повним диференціалом, дійсно не залежить від шляху, а лише від кінцевої та початкової точок цього шляху.

Якщо змінні x та y характеризують стан деякої системи та нескінченно мала величина виду $\sigma = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ є повним диференціалом від функції F , то кажуть, що *функція F є функцією стану, тобто функцією, яка в заданому стані системи має цілком певне значення, незалежне від того, яким шляхом чи способом система у цей стан переведена.* Функції стану є його важливими характеристиками.

Нехай *три змінних x, y, z зв'язані між собою формулою*

$$z = z(x, y) \text{ чи } x = x(y, z); y = y(z, x).$$

Це означає, що незалежними є лише дві з них, а третя є функцією двох перших. Причому вибір незалежних величин довільний. Повні диференціали від x, y, z при різних парах величин, взятих у якості незалежних змінних, мають такий вигляд:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy; dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz; dx = \frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz.$$

У термодинаміці приходиться мати справу з повними диференціалами різних функцій стану, причому в якості незалежних змінних можуть вибиратися різні пари змінних. Нехай,

деяка функція $F = F(x, y)$, або $F = F(x, z)$, а її повні диференціали мають вигляд:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy; \quad dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial z} dz$$

Вираз $\frac{\partial F}{\partial x}$ у обох рівняннях має різний зміст. У першому випадку – це похідна при сталому значенні y , а у другому – при сталому значенні z . Щоб уникнути путанини, в термодинаміці у явному вигляді позначають про які незалежні змінні при взятті похідної іде мова. Тобто, записують:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy;$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_x dz$$

Якщо відомо, що $d\Phi$ є повним диференціалом та записується у вигляді: $d\Phi = Pdx + Qdy$, де P, Q - відомі функції від (x, y) , то із визначення та властивостей повного диференціала випливає:

$$P = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y ; Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x ; \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y .$$

Термодинамічні функції. Функції стану називаються термодинамічними функціями або термодинамічними потенціалами. Термодинамічна система описується параметрами, які визначаються першим принципом термодинаміки:

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

$$Tds = dU + PdV$$

Досліджувані функції: T, S, U, P, V . Вони є повними диференціалами. *Метод термодинамічних потенціалів* полягає у використанні властивості повного диференціала для отримання рівняння, які характеризують те чи інше фізичне явище.

Всі термодинамічні функції є адитивними, тобто їхнє значення для складної системи дорівнює сумі значень складових систем.

1) Внутрішня енергія

$$dU = TdS - PdV; \quad (3.51)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \quad (3.52)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S;$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \cdot \partial S} = -\frac{\partial P}{\partial S};$$

$$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S} \quad (3.53)$$

$$U = f(S, V). \quad (3.54)$$

Внутрішня енергія є характеристичною функцією, проте вона є незручною з практичної точки зору, тому що ентропія, через яку вона виражається не може бути виміряна безпосередньо.

2) Вільна енергія (функція Г. Гельмгольца).

Віднімемо від кожної частини рівняння (3.51):

$$d(TS) = TdS + SdT$$

$$d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$U - TS = F$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (3.55)$$

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (3.56)$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}; \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (*)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \cdot \partial T}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \cdot \partial V}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (3.57)$$

Якщо помножимо і поділимо (*) на T отримаємо

$$\frac{\partial \left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{S}{V}\right)}{\partial T};$$

$$-\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Rightarrow c_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (3.58)$$

Як видно з формули $U - TS = F$, TS – теж має розмірність енергії і носить назву *зв'язаної енергії*. Це та енергія системи, яка не може використовуватись для виконання роботи.

Як видно з формули (3.55) при $T = \text{const}$ вільна енергія відіграє таку ж роль як внутрішня при адіабатних процесах.

Зміна вільної енергії при сталій температурі є мірою хімічної спорідненості, тобто спроможністю речовин хімічно реагувати одна з одною.

3) Ентальпія

Додамо до обох частин рівняння (3.51) $d(PV) = PdV + VdP$

$$d(U + PV) = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$U + PV = H$$

$$dH = TdS + VdP \quad (3.59)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (3.60)$$

$$\frac{\partial T}{\partial S} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P; \quad \frac{\partial V}{\partial P} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S$$

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial P}; \quad \frac{\partial V}{\partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \cdot \partial S}$$

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S} \quad (3.61)$$

Фізичний зміст ентальпії полягає в тому, що при ізобарних процесах зміна ентальпії рівна поглинутій кількості теплоти, тому ентальпію часто називають *тепловою функцією*.

4) Термодинамічний потенціал Гіббса

Віднімемо від обох частин рівняння (3.51) $d(TS) = TdS + SdT$ і одночасно додамо $d(PV) = PdV + VdP$

$$d(U - TS + PV) = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$U - TS - PV = G$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.62)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T; \quad (3.63)$$

$$-\frac{\partial S}{\partial T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P; \quad \frac{\partial V}{\partial P} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$$

$$-\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \cdot \partial P}; \quad \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \cdot \partial T}$$

$$-\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T} \quad (3.64)$$

Рівняння (3.64), (3.61), (3.57), (3.53) називаються рівняннями Максвелла.

5) Ми розглядали системи, які при взаємодії обмінюються лише енергією. Це замкненні системи зі сталим числом частинок. Однак в термодинаміці часто розглядають системи, які в термодинамічній рівновазі змінюють число частинок, як наприклад, в системі: рідина – насичена пара.

Для таких систем перший закон термодинаміки набере вигляду:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (3.65)$$

μ – хімічний потенціал, N – кількість частинок.

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \quad (3.66)$$

Хімічний потенціал можна отримати із інших термодинамічних потенціалів:

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (3.67)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} \quad (3.68)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} \quad (3.69)$$

Хімічний потенціал характеризує зміну енергії при зміні кількості речовини в системі на 1 моль. Можна показати, що хімічний потенціал – це зміна термодинамічного потенціалу Гіббса при зміні кількості частинок в системі на одиницю.

3.19. Умови рівноваги. Критерії термодинамічної стійкості

У системі, яка є адіабатно ізольованою, стан рівноваги досягається при максимумі ентропії. Загальна теорія термодинамічної стійкості була запропонована в 1875 році Гіббсом. Згідно цієї теорії виділяють такі *необхідні й достатні умови термодинамічної системи*:

1) при всіх можливих змінах стану системи, які не впливають на її енергію, зміна ентропії зникає або стає від'ємною.

2) при всіх можливих змінах стану системи, які не впливають на її ентропію, зміна енергії зникає або стає додатною.

Звідси випливають такі частинні випадки:

а) $V, S — \text{const}$

$$TdS = dU + PdV$$

З нерівності Клаузіуса $\delta Q < TdS$

$$dU = TdS - PdV < 0$$

Стійким є стан при мінімумі внутрішньої енергії.

б) $V, T — \text{const}$

$d(U - TS) < 0$ – стійким є стан при мінімуму вільної енергії.

в) $P, T — \text{const}$

$d(U - TS + PV) < 0$ – стійким є стан при мінімуму термодинамічному потенціалі Гіббса.

г) $P, S — \text{const}$

$d(U + PV) < 0$ – стійким є стан при мінімуму ентальпії.

д) розглянемо умови рівноваги двохфазної однокомпонентної системи (наприклад, вода - насичена пара).

Позначимо S' і S'' – ентропія першої і другої фаз відповідно, тоді загальна ентропія $S = S' + S''$, а загальна умова рівноваги $dS = dS' + dS'' = 0$ кожна з фаз є системою із змінною кількістю частинок. Запишемо перший закон термодинаміки для кожної з фаз:

$$T'dS' = dU' + P'dV' - \mu'dN'$$

$$T''dS'' = dU'' + P''dV'' - \mu''dN''$$

$$\frac{dU' + P'dV' - \mu'dN'}{T'} + \frac{dU'' + P''dV'' - \mu''dN''}{T''} = 0$$

Позначимо U', V', N' – незалежні змінні, тоді U'', V'', N'' – залежні змінні.

$$dU'' = -dU'$$

$$dV'' = -dV'$$

$$dN'' = -dN'$$

$$\frac{dU'}{T'} - \frac{dU'}{T''} + \frac{P'dV'}{T'} - \frac{P''dV'}{T''} - \frac{\mu'dN'}{T'} + \frac{\mu''dN'}{T''} = 0$$

$$dU' \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) + dV' \left(\frac{P'}{T'} - \frac{P''}{T''} \right) + dN' \left(\frac{\mu''}{T''} - \frac{\mu'}{T'} \right) = 0$$

Оскільки $dU' \neq 0, dV' \neq 0, dN' \neq 0$, то

$$\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} = 0$$

$$\frac{P'}{T'} - \frac{P''}{T''} = 0$$

$$\frac{\mu''}{T''} - \frac{\mu'}{T'} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T' = T'' \\ P' = P'' \\ \mu' = \mu'' \end{cases}$$

$$\boxed{\mu'(P, T) = \mu''(P, T)} \quad (3.70)$$

Система буде в рівновазі у випадку рівності хімічних потенціалів, при чому $\mu = f(P, T)$.

Запитання для повторення

1. У чому відмінність між оборотними і необоротними процесами? Чому всі реальні процеси необоротні?

2. У чому схожість та відмінність між поняттями «теплота» та «робота»?
3. Як внутрішня енергія так і теплота обумовлені енергетичними умовами на молекулярному рівні. У чому їх відмінність?
4. Сформулюйте перший принцип термодинаміки та застосуйте його до різних ізопроцесів у газах.
5. Значення першого принципу термодинаміки у природі та техніці.
6. Чому нерівноважні процеси не можна зображати на діаграмах стану?
7. З'ясуйте куди йде тепло, що надається газу при різних газових процесах (ізотермічному, ізобарному, ізохорному).
8. Який процес називається адіабатним? Яким рівнянням він описується?
9. Де можна спостерігати у природі та техніці адіабатний процес?
10. Який процес називається політропним? Де його можна спостерігати у природі та техніці?
11. Чому на практиці не можна здійснити строго
12. Накресліть оборотний цикл Карно та охарактеризуйте його.
13. Сформулюйте першу та другу теореми Карно.
14. У чому полягає другий принцип термодинаміки? Чим він доповнює перший?
15. Яке статистичне тлумачення другого принципу термодинаміки? Які межі його застосування?
16. Що таке ентропія?
17. Що таке «перпетум мобіле другого роду»?
18. З яких фізичних міркувань випливає, що теплоємність ідеального газу при сталому тиску більше, ніж при сталому об'ємі?
19. Сформулюйте основні положення класичної та квантової теорії теплоємності газів.
20. Сформулюйте теорему Нернста.
21. У чому полягає третій принцип термодинаміки?
22. Як діятиме теплова машина, якщо у ній здійснюватиметься цикл Карно у зворотному напрямку?

Накресліть схему передавання та перетворення теплоти в цій машині.

23. Опишіть роботу холодильної машини.
24. Які є шляхи підвищення коефіцієнта корисної дії теплових машин?
25. Чому коефіцієнт корисної дії реальних машин завжди буде меншим за коефіцієнт корисної дії машини, яка працює за циклом Карно?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. У циліндрі з рухомим поршнем міститься азот. Йому дають можливість розширюватися спочатку адіабатно від об'єму $V_1 = 1$ л до об'єму $V_2 = 3$ л; потім ізобарно від об'єму $V_2 = 3$ л до об'єму $V_3 = 5$ л; та нарешті ізотермічно від об'єму $V_3 = 5$ л до об'єму $V_4 = 7$ л. Початкова температура 290 К. Початковий тиск $6,58 \cdot 10^5$ Па. Визначити роботу, виконану газом у кожному з цих процесів, зміну його внутрішньої енергії та кількість теплоти, підведеної до газу. Знайти кінцевий тиск та температуру.

Розв'язання

1. *Процес адіабатного розширення.* Роботу A , виконану газом, знайдемо за формулою:

$$A_1 = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1 - \gamma} \right).$$

Ця робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії газу в розглядуваному процесі:

$$\Delta U_1 = -A_1.$$

Теплота $Q_1 = 0$.

$$\text{Обчислимо: } A_1 = \frac{6,58 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{0,4} (1 - 3^{-0,4}) = 584 \text{ Дж.}$$

$$\Delta U_1 = -A_1 = -584 \text{ Дж.}$$

2. Процес ізобарного розширення. $P_2 = P_3$. Тиск P_2 і температуру T_2 можна визначити через початкові параметри P_1, T_1 та об'єми V_1, V_2 :

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 1,42 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 187 \text{ К.}$$

Робота, виконувана газом у процесі:

$$A_2 = P_2(V_3 - V_2) = 284 \text{ Дж.}$$

Зміна внутрішньої енергії газу:

$$\Delta U_2 = m \int_{T_2}^{T_3} C_V dT = m C_V (T_3 - T_2).$$

Масу знайдемо з рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$m = \frac{\mu P_1 V_1}{R T_1}.$$

Тоді: $\Delta U_2 = \frac{\mu P_1 V_1}{R T_1} C_V (T_3 - T_2)$.

Температуру T_3 знайдемо із співвідношення:

$$T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2 = 312 \text{ К.}$$

$$\Delta U_2 = \frac{6,58 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 28 \cdot 740}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 290} \cdot 125 = 707 \text{ Дж}$$

Кількість теплоти Q_2 , підведена до газу в ізобарному процесі:

$$Q_2 = m C_P (T_3 - T_2) = \gamma m C_V (T_3 - T_2) = \gamma \cdot \Delta U_2 = 991 \text{ Дж.}$$

3. Процес ізотермічного розширення. Зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю

$$\Delta U_3 = 0.$$

Робота A_3 виконувана газом при цьому:

$$A_3 = P_3 V_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = 1,42 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \ln \frac{7}{5} = 238 \text{ Дж.}$$

Підведена до газу теплота Q_3 згідно першого принципу термодинаміки дорівнює A_3 : $Q_3 = A_3 = 238 \text{ Дж.}$

Температура $T_4 = T_3 = 312 \text{ К.}$

Кінцевий тиск P_4 за законом Бойля-Маріотта:

$$P_4 = P_3 \frac{V_3}{V_4} = 1,42 \cdot 10^5 \frac{5}{7} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача 2. Цикл складається із двох ізобар та двох ізохор. Визначити коефіцієнт корисної дії такого циклу, якщо об'єми рівні $10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, а тиски, відповідно $10^5 \text{ Па}, 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

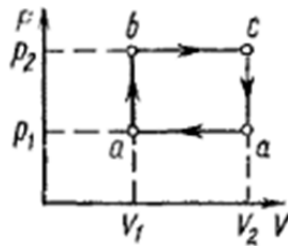


Рис.3.32 Цикл із двох ізобар та двох ізохор

Розв'язання

Зображений на рис.3.32 цикл, складається із чотирьох послідовних процесів. При першому ізохорному процесі температура підвищується, отже система отримує тепло $Q(ab)$ із зовнішнього середовища. При наступному ізобарному процесі об'єм газу пропорційний абсолютній температурі. Об'єм зростає, температура підвищується - система знову отримує тепло $Q(bc)$ із зовнішнього середовища.

Наступний процес іде ізохорно, тиск зменшується, що означає пониження температури. А газ при цьому віддає холодильнику деяку кількість теплоти $Q(cd)$. Далі при сталому тиску P газ стискується до об'єму V . Зменшення об'єму при ізобарному процесі зв'язане із пониженням температури газу. Отже, газ знову віддає деяку кількість теплоти $Q(da)$.

Тоді, коефіцієнт корисної дії циклу

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}$$

де A – робота, здійснена робочою речовиною протягом циклу; Q_1 - кількість теплоти, яку отримує система із зовнішнього середовища; Q_2 - кількість теплоти, яку віддає система назад зовнішньому середовищу.

Кількість теплоти Q_1 , надану газу при його нагріванні знайдемо використавши перший принцип термодинаміки:

$$Q_1 = \Delta U + A_{bc}$$

Зміна внутрішньої енергії при переході із стану a у стан c з використанням рівняння стану газу:

$$\Delta U = U_c - U_a = \frac{i}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1).$$

Робота $A_{bc} = P_2(V_2 - V_1)$.

Робота газу за цикл у координатах PV чисельно дорівнює площі фігури, обмеженої замкненою лінією (площі прямокутника). Тоді:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)}{(i/2)(P_2V_2 - P_1V_1) + P_2(V_2 - V_1)}$$

Підставивши значення числових величин P_1 , V_1 , P_2 , V_2 та i (для трьохатомного газу), отримуємо, що

$$\eta = 0,09.$$

Задача 3. Ускладнимо попередню задачу. Нехай тиски та об'єми є змінними величинами, які можуть приймати довільні додатні значення. Знайти *максимальний коефіцієнт корисної дії такого циклу*.

Розв'язання

Для цього поділимо на P_2V_2 чисельник та знаменник останньої формули.

Провівши аналіз, приходимо до висновку, що максимальний коефіцієнт корисної дії буде у випадку, коли

$$\frac{P_1}{P_2} \rightarrow 0, \frac{V_1}{V_2} \rightarrow 0.$$

Тоді максимально можливий коефіцієнт корисної дії такого циклу:

$$\eta_{\max} = 0,25.$$

Задача 4. Знайти коефіцієнт корисної дії *циклу Карно*, який працює у тому ж температурному інтервалі, що і наш попередній цикл.

Розв'язання

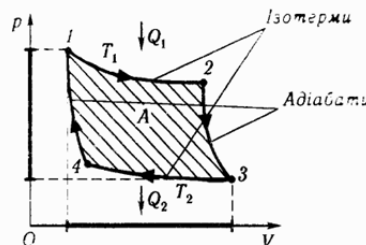


Рис. 3.33 Цикл Карно

Цикл Карно складається із двох ізотерм та двох адіабат та його коефіцієнт корисної дії не залежить від виду робочого тіла:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

де T_1 , T_2 – максимальна та мінімальна температури циклу, відповідно.

Тоді $T_1 = T_c$, $T_2 = T_a$. Підставивши відповідні формули та значення, отримаємо:

$$\eta_k = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{P V} = 0,75.$$

Задача 5. Знайти коефіцієнт корисної дії чотирьохтактного двигуна внутрішнього згорання. Вважати, що робоча суміш поводить себе з достатньою точністю як ідеальний трьохатомний газ. Схема реального циклу чотирьохтактного двигуна внутрішнього згорання подана на рис. 3.34а.

Розв'язання

Здійснимо ідеалізацію циклу чотирьохтактного двигуна внутрішнього згорання (рис. 3.34б).

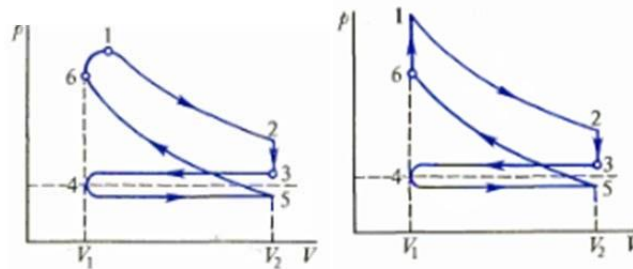


Рис. 3.34 (а) Схема реального циклу чотирьохтактного двигуна внутрішнього згорання; (б) Ідеалізація попереднього циклу

У стані 1 у камері об'ємом V_1 знаходиться газ під тиском P_1 . Це початок робочого циклу. Газ розширюється (адіабата 1-2) та здійснює додатну роботу. У стані 2 досягається максимальне розширення, а об'єм V_2 дорівнює сумі об'ємів камери згорання та циліндра. Відкривається випускний клапан, тиск у циліндрі падає і стає близьким до атмосферного. У ідеальному циклі ці процеси відбуваються миттєво. На ділянці 3-4 відбувається виштовхування продуктів згорання із циліндра. У 4 закривається випускний та відкривається впускний клапан. Ділянка 4-5 – засмоктування палива. У 5 закривається впускний клапан та на 5-6 робоча суміш стискується. У 6 вона загоряється, а тиск зростає до P_1 . В

ідеальному циклі вважаємо, що 5 співпадає із 3, шлях 3-4 співпадає з 4-5, а робота на шляху 3-4-5 не виконується.

Роботу у циклі визначимо за формулою роботи при адіабатному процесі:

$$A = C_v (T_1 - T_6) \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right)$$

де T_1 , T_6 – температури у станах 1 та 6, відповідно. Енергія, що витрачається на збільшення температури моля газу від T_6 до T_1 :

$$Q_1 = C_v (T_1 - T_6).$$

Тоді коефіцієнт корисної дії цього циклу:

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

Відношення $\frac{V_2}{V_1}$ - це є ступінь стискуваності. Чим більший ступінь стискуваності, тим більший коефіцієнт корисної дії. Причому, коефіцієнт корисної дії, обчислений за формулою є зазвичай вищим у приблизно два рази у порівнянні з дійсним у реальному двигуні. Джерелом розходження є значні відхилення умов роботи, прийняті для ідеального циклу від умов функціонування реального циклу.

Задача 6. У приміщенні необхідно підтримувати температуру 18 °С. Температура зовнішнього повітря 35 °С. Відомо, що в приміщенні теплота генерується працюючими агрегатами, електролампами, людьми та проникненням енергії зовні. Враховуючи всі фактори, потужність генерації тепла в приміщенні $W_T = 418$ Вт. Якої потужності холодильну машину потрібно підключити до приміщення, щоб забезпечити потрібну температуру, вважаючи що вона працює з максимально можливою для холодильних машин ефективністю.

Для того, щоб розв'язати задачу введемо необхідні означення.

1) Якщо ефективність машини оцінюється за способом підвищення температури тіла з більш високою температурою T_1 , тобто машина діє як нагрівник, то ефективність характеризується коефіцієнтом:

$$\zeta_1 = \frac{|Q_1|}{|A|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\gamma}.$$

Це відношення кількості теплоти, переданої на нагрівання до затраченої на це роботи.

2) Якщо ефективність машини оцінюється за способом пониження температури тіла з більш низькою температурою, то ефективність характеризується коефіцієнтом:

$$\zeta_2 = \frac{|Q_2|}{|A|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\gamma} - 1.$$

Розв'язання

Ефективність холодильної машини: $\zeta_2 = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{291}{17} = 17,1.$

Отже, у відповідності з тією ж формулою, потужність холодильної машини:

$$W = \frac{WT}{\zeta_2} = 24,44 \text{ Вт.}$$

Задача 7. Знайти зміну ентропії ΔS у випадку, якщо потрібно перетворити лід масою 10 г при температурі $t = -20^\circ\text{C}$ у пару ($t_k = 100^\circ\text{C}$).

Розв'язання

Зміну ентропії визначають за формулою:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

При нагріванні льоду масою m від T до T_0 маємо: $dQ_1 = mc_{\text{л}}dT$, тоді

$$\Delta S_1 = mc_{\text{л}} \ln \frac{T_0}{T}, \quad (2)$$

де $c_{\text{л}}$ – питома теплоємність льоду.

При плавленні льоду $\int dQ_2 = m\lambda$, тоді

$$\Delta S_2 = \frac{m\lambda}{T_0}, \quad (3)$$

де λ – питома теплота плавлення льоду.

При нагріванні маси m води до кипіння $dQ_3 = mcdT$, зміна ентропії становить:

$$\Delta S_3 = mc \cdot \ln \frac{T_k}{T_0}, \quad (4)$$

де c – питома теплоємність води.

При перетворенні маси води m у пару: $\int dQ_4 = mr$.

$$\text{Зміна ентропії: } \Delta S_4 = \frac{mr}{T_k}, \quad (5)$$

r – питома теплота пароутворення.

Загальна зміна ентропії системи дорівнює:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \quad (6).$$

Або, підставивши (2), (3), (4), (5) в (6), одержимо:

$$\Delta S = m \left(c_x \ln \frac{T}{T_0} + \frac{\lambda}{T_0} + c \ln \frac{T_\kappa}{T_0} + \frac{r}{T_\kappa} \right).$$

В останню формулу підставимо числові значення відповідних фізичних величин:

$$m = 0,01 \text{ кг}; T = 253 \text{ К}; T_0 = 273 \text{ К}; T_\kappa = 373 \text{ К}; c_x = 2100 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c = 4190 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}; \lambda = 330\,000 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}; r = 2\,600\,000 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}. \quad \Delta S = 88 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

ЗМ 4. Елементи фізики рідин та твердого тіла

4.1. Загальна характеристика рідкого стану речовини

Для характеристики речовин вводять параметр $s = \frac{\bar{U}}{E}$, \bar{U} – середня потенціальна енергія між частинками, E – середня кінетична енергія, якщо $s \approx 1$, то речовина – рідина.

Рідина – це проміжний агрегатний стан між газом та твердим тілом. Рідини мають властивості твердого тіла: зберігають об'єм, утворюють поверхню, володіють міцністю на розрив. Також володіють властивостями газів: займають форму посудини в якій знаходяться і можуть неперервно перейти в газ. Крім цього, рідини мають характерні тільки їм властивості як, наприклад, *текучість*. При нагріванні рідин їх густина зменшується. І такі властивості як в'язкість і теплопровідність змінюється в сторону наближення до властивостей газів, а поблизу температури кристалізації, такі характеристики як густина і стискуваність змінюються в сторону твердого тіла. Рідини в основному *ізотропні*.

Основною властивістю, яка відрізняє рідини і гази є те, що *повна енергія є від'ємна величина*.

Згідно теорії Я. Френкеля частинки в рідині деякий час коливаються біля положення рівноваги, а потім перескакують з місця на місце. У результаті перескакування рідини швидко перемішуються.

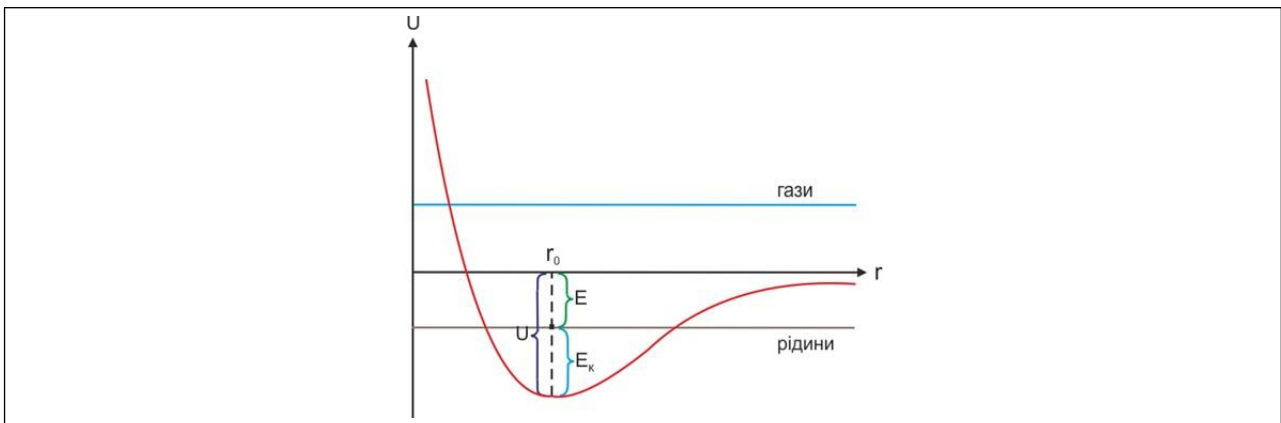


Рис.4.1 Залежність потенціальної енергії частинок від відстані між ними

Характерні частоти стрибків для низько молекулярних рідин 10^{11} : 10^{12} с^{-1} , для високо молекулярних можуть бути значно меншими.

Між частинками в рідині існують сили притягання, які швидко зменшуються з відстанню. r_0 – відстань на якій практично взаємодіють молекули рідини і більше за яку, взаємодія відсутня, r_0 – називається *радіусом молекулярної дії*.

Якщо навколо молекули провести сферу радіусом r_0 , одержимо *сферу молекулярної дії*. Тобто, на вибрану молекулу діють тільки ті молекули, які попадають в її сферу молекулярної дії.

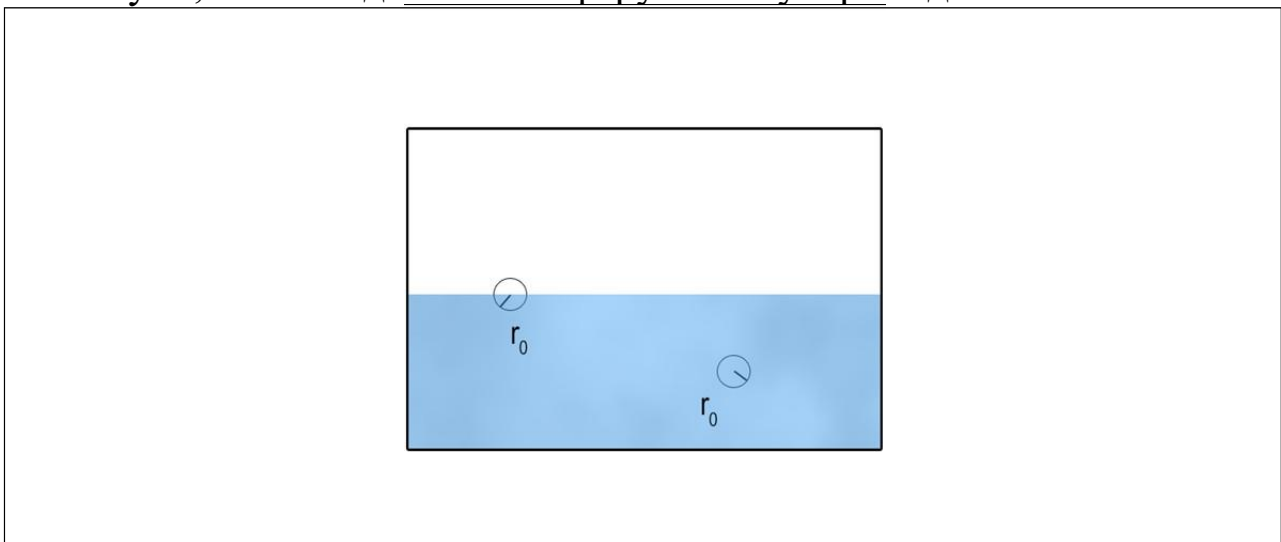


Рис.4.2 Сфера молекулярної дії

Основою теорії сучасних рідин стало виявлення близького порядку і існування узгодження у взаємних положеннях та орієнтаціях близько розміщених груп, які складаються з 3-4 чи більше молекул.

Протягом останніх років широкого розвитку отримали чисельні методи досліджень, які дозволяють описувати властивості простих

рідин за допомогою ЕОМ (електронно-обчислювальних машин). Це так звані *методи молекулярної динаміки*.

З геометрії відомо, що при заданому об'ємі мінімальну поверхню має куля. Відмітимо, що молекули рідини на поверхні і всередині знаходяться в різних умовах.

Сфера молекулярної дії всередині рідини повністю заповнена не однакою, рівнодійна напрямлена в середину рідини нормально до поверхні. Така сила розрахована на одиницю площі називається *силою молекулярного тиску*.

Рівнодійна сил притягання, що діють на молекулу з боку сусідів у товщі рідини, рівна нулю. На молекули, що знаходяться у поверхневому шарі, діють нескомпенсовані зверху сили, направлені в товщу рідини. Ці молекули (а разом і весь поверхневий шар) володіють додатковою потенціальною енергією – вільною енергією поверхні. Стану стійкої рівноваги відповідає мінімум потенціальної енергії, а значить, мінімум площі поверхні. Тому в рідин проявляється тенденція займати форму кулі.

Сили, що діють у поверхневому шарі і намагаються скоротити вільну поверхню рідини, направлені по дотичній до поверхні. Їх природа – взаємодія між молекулами. Результати вимірювань показали, що модуль такої сили (F) прямо пропорційний довжині (l) контура, що обмежує поверхню рідини:

$$F = \sigma l \quad (4.1)$$

σ – поверхневий натяг. Числове значення σ залежить від речовини і від температури (з ростом температури зменшується) $[\sigma] = \frac{H}{M}$.

Фізичний зміст коефіцієнта σ : поверхневий натяг рівний силі, що діє на одиницю довжини ділянки контура вільної поверхні рідини перпендикулярно до нього.

Молекули поверхневого шару мають надмірну, порівняно з молекулами, які є в об'ємі рідини, потенціальну енергію.

Та частина енергії системи, яку в даних умовах можна перетворити в механічну роботу називають *вільною енергією*. Вільна енергія всієї поверхні рідини пропорційна площі цієї поверхні

$$F \sim s$$

$$F = \sigma s \quad (4.2)$$

Вільна енергія, при ізотермічних процесах, відіграє роль потенціальної для якої

$$dF = -dA \quad (4.3)$$

Фізичний зміст коефіцієнта σ (через поверхневу енергію): поверхневий натяг рівний вільній енергії поверхні, що припадає на одиницю площі поверхні рідини ($\sigma = \frac{E}{S}$, F – вільна енергія поверхні, S – площа поверхні рідини).

4.2. Поверхневий натяг

У термодинаміці система в ізотермічних умовах прагне досягнути стану з мінімальною вільною енергією, тому поверхня прагне скорочуватись. Вздовж поверхні рідини діють сили, які називаються *силами поверхневого натягу*. Демонструвати їх зручно за допомогою вільних плівок. Візьмемо рамку з однією рухомою стороною АВ.

Сили поверхневого натягу намагатимуться рухати АВ вліво, зменшуючи розмір плівки. Щоб збільшити розмір плівки треба прикласти силу f . Робота, яка при цьому виконується:

$$dA = f \cdot dx.$$

Розмір плівки збільшується на:

$$ds = l \cdot dx.$$

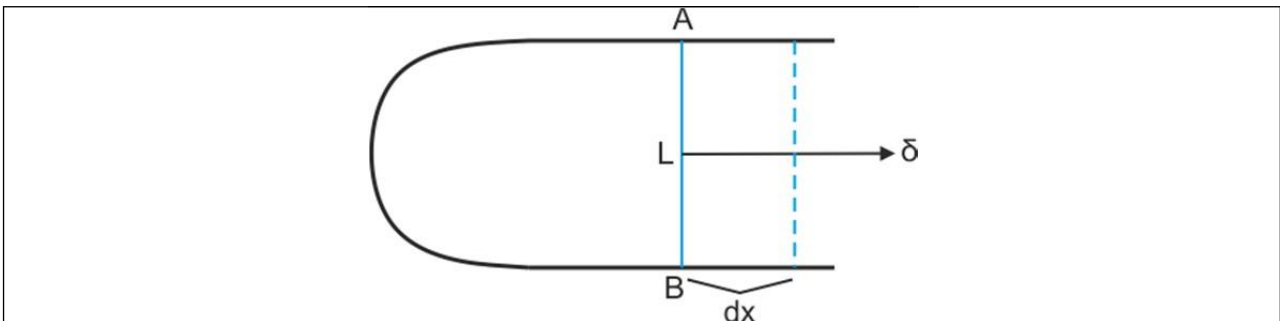


Рис. 4.3. До обчислення поверхневого натягу

Як видно з формули (4.3) попереднього параграфу

$$dF = 2\sigma \cdot ds$$

Коефіцієнт 2 тому, що плівка має дві поверхні:

$$2\sigma \cdot ds = -fdx$$

$$\sigma = \frac{fdx}{2ds} = \frac{fdx}{2l \cdot dx} = -\frac{f}{2l} \quad (4.4)$$

σ показує силу віднесену до довжини кожної з поверхонь. З іншої сторони σ – це густина поверхневої вільної енергії, тому σ називають *коефіцієнтом поверхневого натягу*.

Для більшості речовин при кімнатній температурі:

$$\sigma = 10^{-2}: 10^{-1} \text{ Н/м.}$$

Поверхневий натяг залежить від властивостей речовини з якою поверхня рідини стикається, тому часто вказують, і рідину, і речовину з якою стикається.

Наприклад:

- вода-ефір – 0,0122 Н/м;
- вода-бензол – 0,0366 Н/м;
- ртуть-вода – 0,426 Н/м;
- ртуть-спирт – 0,399 Н/м.

При зменшенні розмірів краплини вільна енергія поверхні зменшується пропорційно s

$$F \sim s \sim l^2.$$

Тобто пропорційна квадрату лінійних розмірів краплі. Сила земного тяжіння пропорційна кубу лінійних розмірів краплі, тобто відносна роль поверхневої вільної енергії зростає із зменшенням розміру краплі.

4.3. Тиск обумовлений зігнутою поверхнею рідини.

Формула Лапласа

Усяка зігнута поверхня рідини за рахунок сил поверхневого натягу створює тиск на рідину, яка лежить під поверхнею.

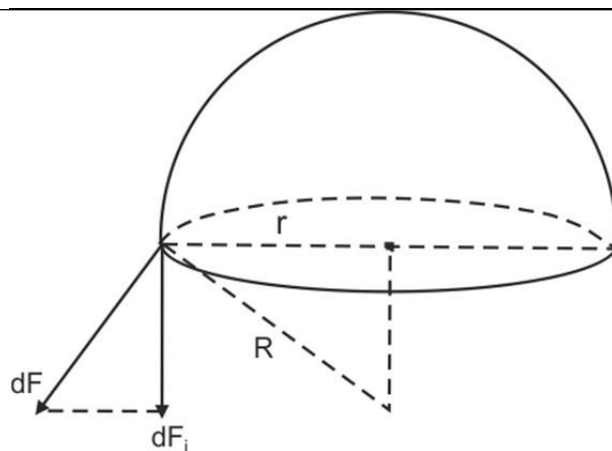


Рис. 4.4 До виводу тиску Лапласа

Визначимо цей тиск в найпростішому випадку, у випадку сферичної поверхні.

R – радіус кривизни сферичної поверхні; r – радіус краплі на поверхні; dF – сила, прикладена до елемента контура dl ;

$$\frac{dF_i}{dF} = \sin \varphi$$

$$\frac{r}{R} = \sin \varphi$$

$$dF_i = dF \cdot \sin \varphi = \sigma \cdot dl \cdot \sin \varphi$$

Визначимо тиск, який діє нормально до перерізу по всіх елементах контуру

$$P = \frac{F_i}{s}; \quad F_i = \sigma \cdot 2\pi r \cdot \frac{r}{R}; \quad s = \pi r^2$$

$$P = \frac{\sigma \cdot 2\pi r^2}{R \cdot \pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}$$

$$P = \frac{2\sigma}{R}$$

(4.5)

(4.5) – формула П. Лапласа для сферичної поверхні.

З геометрії відомо, що якщо поверхня не сферична, а довільна, то для будь-яких двох нормальних перерізів справджується співвідношення:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \text{const}$$

Тоді для довільної поверхні:

$$P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.6)$$

(4.6) – формула Лапласа для довільної поверхні.

Якщо $R_1 = R_2$, то формула (4.6) переходить у (4.5).

4.4. Поверхневі явища на межі рідина-тверде тіло

У випадку коли рідина стикається з твердим тілом, їх молекули взаємодіють між собою. Це призводить до того, що поверхня рідини викривляється і можливі два випадки:

1) коли сили взаємодії між молекулами рідини і твердого тіла більші ніж сили взаємодії між самими молекулами рідини. Кажуть рідина змочує тверде тіло. Поверхня рідини на межі має вигляд:

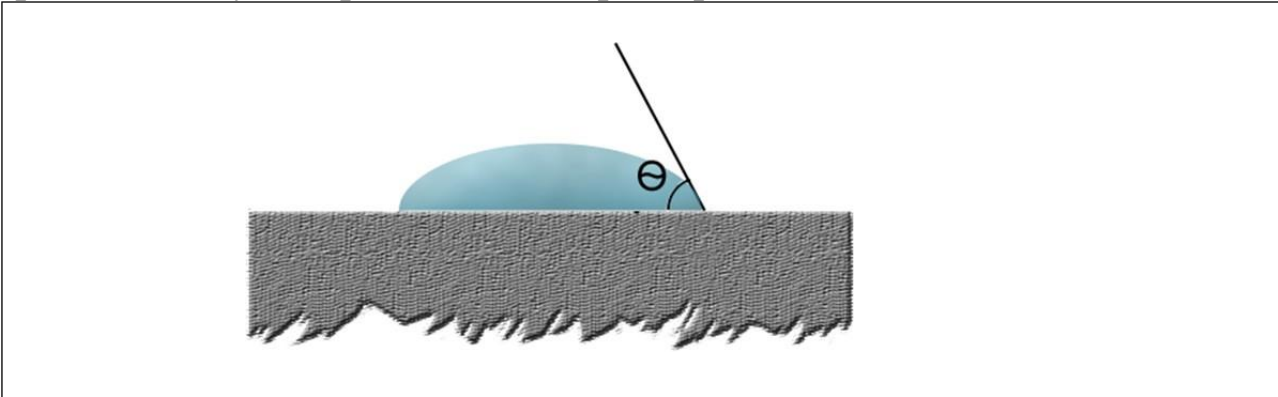


Рис. 4.5 Крапля рідини, що змочує тверде тіло

Явища характеризуються крайовим кутом θ – це кут між поверхнею твердого тіла і площиною, дотичною до поверхні рідини в місці межі. $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$; якщо θ прямує до 0, то явище носить назву *повного змочування*. Поверхня такої рідини в посудині має вигляд:

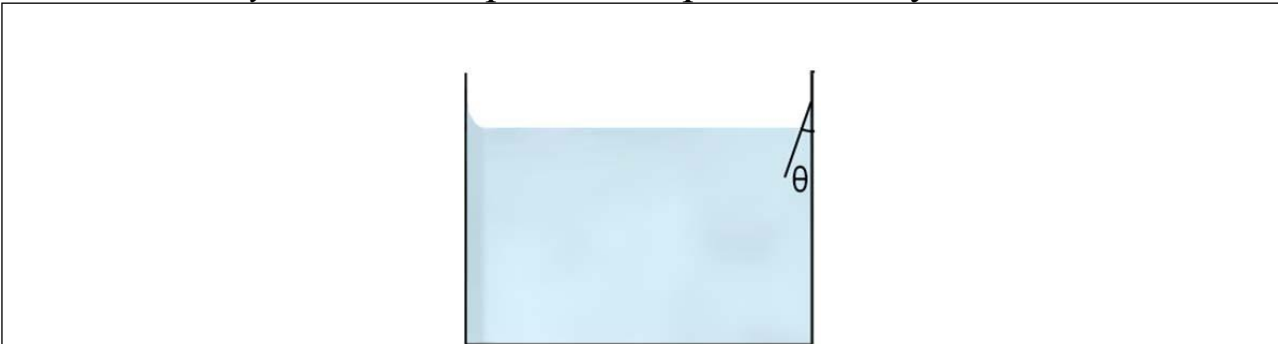


Рис. 4.6 Рідина змочує тверде тіло

2) якщо сили взаємодії між молекулами рідини і твердого тіла менші за сили взаємодії між молекулами самої рідини, кажуть, рідина не змочує дане тіло. У цьому випадку поверхня рідини на межі має вигляд:

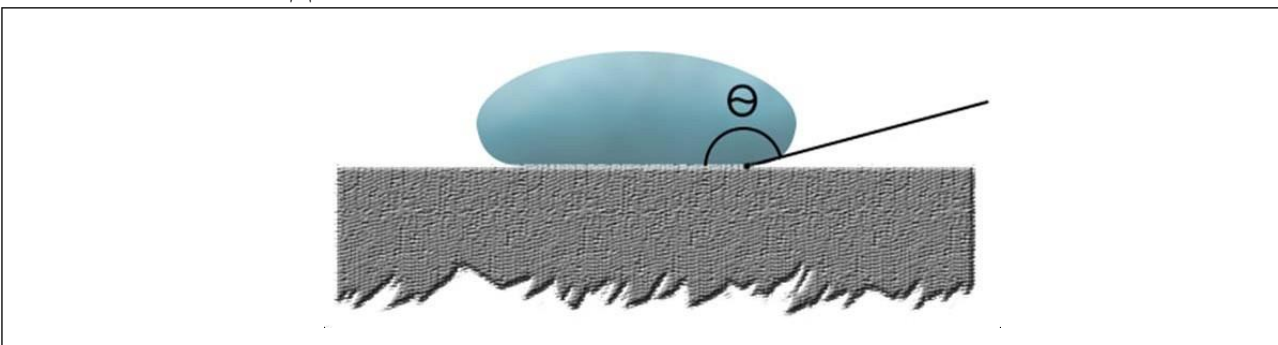


Рис. 4.7 Крапля рідини, що не змочує тверде тіло

$\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi$, якщо θ прямує до π , то явище носить назву *повного не змочування*. Така рідина в посудині:

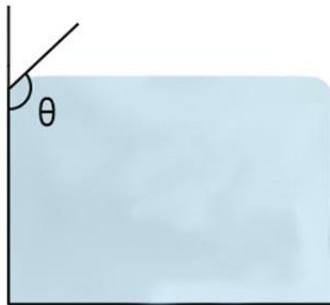


Рис. 4.8 Рідина не змочує тверде тіло

Вузькі трубки з малою площею поперечного перерізу будемо називати *капілярами*. У них на відміну від широких посудин сили взаємодії між рідиною і твердим тілом відіграють значно більшу роль, ніж сили тяжіння. За рахунок цього поверхня рідини викривляється і така викривлена поверхня носить назву *меніска*. У випадку змочування і незмочування меніск має вигляд:

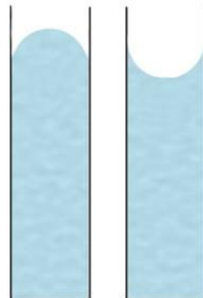


Рис. 4.9 Капіляри

Якщо капіляри вставляти в широкі посудини, то у випадку змочування рідина підніметься по капілярах на деяку висоту h , а у випадку незмочування опускається на деяку висоту h .

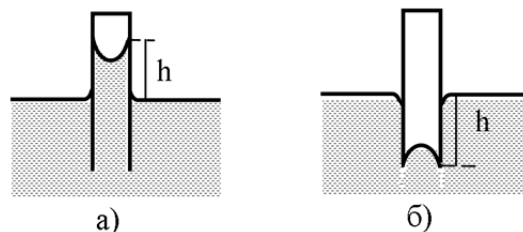


Рис. 4.10 Підйом (а) та опускання (б) рідини в капілярі

Якщо посудина широка, то меніск біля стінки істотної ролі не відіграє. Вільна поверхня рідини в основному горизонтальна. Якщо

ж посудина вузька, наприклад, циліндрична тоненька трубка (капіляр), то вся поверхня рідини в ній має форму вгнутого чи опуклого меніска. З достатньою точністю його можна вважати сферичним. Тут додатковий тиск, що виникає під меніском, істотно впливає на рівень рідини в капілярі, сполученому з широкою посудиною з рідиною. Якщо капіляр змочується рідиною, то в ньому утворюється вгнутий меніск і тиск на рідину стає меншим, ніж у широкій посудині. Рідина піднімається в капілярі (випадок а) на рисунку, доки надвишок гідростатичного тиску не компенсує лапласівського зменшення тиску під угнутим меніском, тобто доки не справджуватиметься рівність

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R} \quad (4.7)$$

Визначимо висоту на яку підніметься чи опуститься рідина в капілярі. Розглянемо випадок змочування.

Рідина в капілярі буде підніматися до такої висоти, при якій тиск Лапласа зрівняється з тиском стовпа рідини.

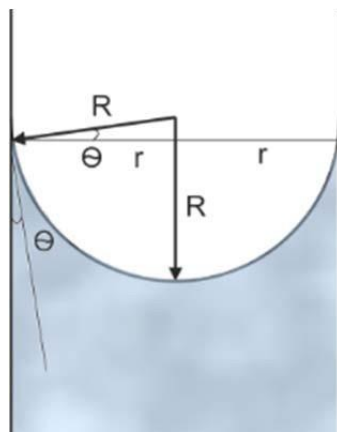


Рис. 4.11 До виводу закону Жюрена

r – радіус капіляра; R – радіус сферичної поверхні меніска.

$$P = \rho gh; \quad P_{\text{л}} = \frac{2\sigma}{R};$$

$$P = P_{\text{л}}; \quad \rho gh = \frac{2\sigma}{R};$$

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$$

Виразимо висоту підняття рідини в капілярі через радіус капіляра

$$\frac{r}{R} = \cos \theta; \quad R = \frac{r}{\cos \theta}$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (4.8)$$

Формула носить назву *закону Д. Жюрена*. Чим менший радіус трубки, тим вище піднімається у ній рідина.

У випадку повного змочування $\cos \theta = 1$:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (4.9)$$

У випадку повного незмочування $\cos \theta = -1$:

$$h = -\frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (4.10)$$

Отже, *капіляром будемо називати вузьку трубочку радіус якої приблизно дорівнює або менший радіуса кривизни меніска поверхні рідини ($r \leq R$)*.

Капілярні явища відіграють значну роль в природі і техніці.

4.5. Капілярні явища

Явища капілярності надзвичайно поширені у природі та відіграють значну роль у найрізноманітніших процесах. Достатньо сказати, що, наприклад, такий процес, як проникнення вологи із ґрунту у рослини, у стебла та листки відбувається завдяки капілярності. Клітини утворюють капілярні канали. У корі дерева існують капілярні канали та ними відбувається підйом води з ґрунту та поширення вологи по всьому дереву.

Підйом вологи із глибоких шарів ґрунту також викликається капілярністю. Обробка поверхні ґрунту для запобігання висиханню полягає у тому, що руйнується скоринка на поверхні. Саме у скоринці утворюються капілярні канали, якими волога піднімається з глибини на поверхню та випаровується. Якщо ж зруйнувати цю скоринку, то капілярні канали закриваються та випаровування вологи з ґрунту значно сповільнюється. Для отримання хороших врожаїв завжди слідкують за тим, щоб не утворювалася скоринка на ґрунті.

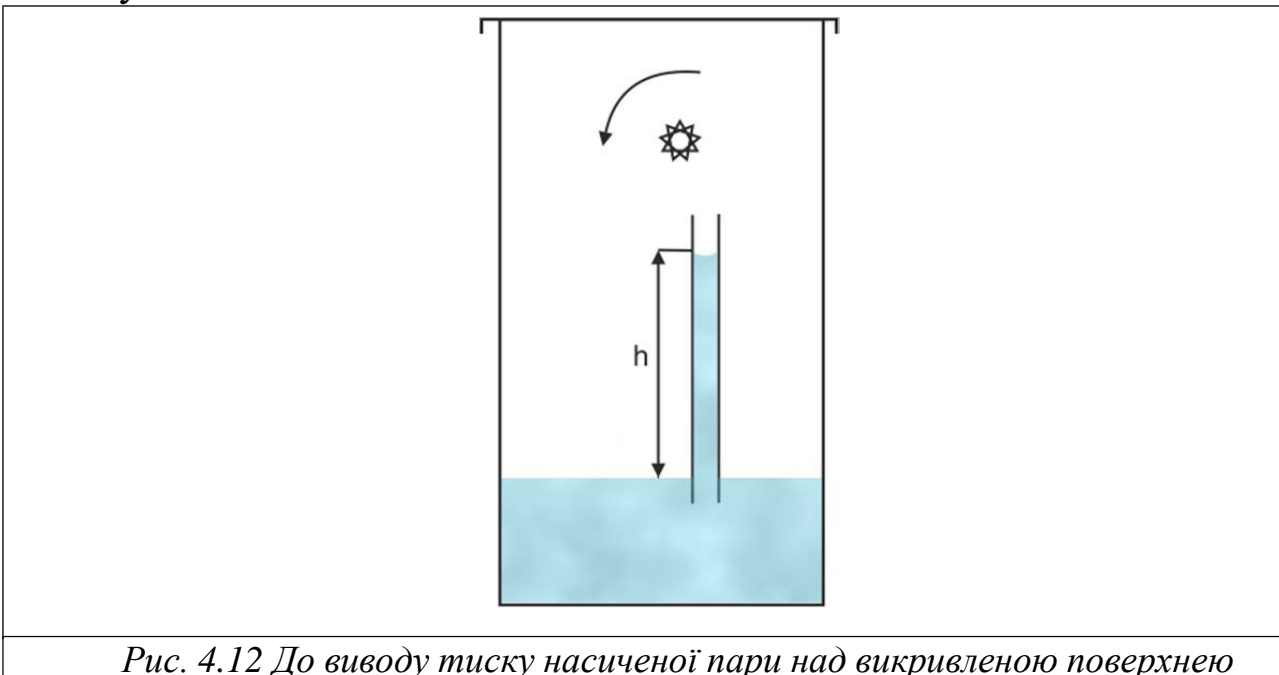
До капілярних процесів відносяться такі явища, як рух вологи по стінах; сирість в деяких будинках буває з тієї причини, що волога піднімається по стінах на значну висоту та проникає у квартири.

Процеси, пов'язані із кровообігом, також визначаються капілярністю. Кровоносні судини є капілярами.

4.6. Тиск пари над кривою поверхнею рідини

Проведемо умовно такий дослід. У широку посудину достатньої висоти наллємо рідину й щільно закриємо. Рідина у посудині буде випаровуватись. Її кількість буде зменшуватися доти, поки не встановиться динамічна рівновага між рідиною та насиченою паром. Оскільки посудина досить широка, то поверхню рідини а посудині вважатимемо плоскою. Якщо в посудині утвориться насичена пара, то її тиск над плоскою поверхнею рідини при даній температурі T матиме певне значення P . Але зі зростанням відстані від поверхні рідини вгору цей тиск зменшуватиметься так, як це передбачено барометричною формулою.

Помістимо тепер у рідину капілярну трубку (рис. 4.12), яка виготовлена з матеріалу, що змочується цією рідиною. Рідина в трубці, як це передбачено законами капілярності, підніметься на висоту h .



Припустимо, що тиск насиченої пари над плоскою поверхнею рідини в посудині і над увігнутою поверхнею рідини у капілярі однаковий. Але рівень рідини у капілярі знаходиться на h вище, ніж рівень рідини в посудині.

Це означає, що насичена пара над капіляром перебуватиме під більшим тиском, ніж пара, яка її оточує. Адже тиск насиченої пари, яка міститься над плоскою поверхнею рідини, з висотою зменшується. Отже, пара, яка є над капіляром, розширюватиметься

й може виконувати роботу. Причому ця робота виконуватиметься лише завдяки одному джерелу теплоти (нагрівника) без холодильника, тобто буде здійснений вічний двигун. А це суперечить другому закону термодинаміки. Отже, припущення про рівність тисків насиченої пари над плоскою поверхнею рідини у посудині й увігнутою поверхнею у капілярі хибне.

Якщо густина насиченої пари ρ_n , то її тиск над капіляром на висоті h дорівнює

$$P_{h(-)} = P - \rho_n g h.$$

Тут не використовуємо барометричну формулу, оскільки висота мала, і стовпчик пари висотою h можна вважати однорідним. Скористаймося виразом для висоти h піднімання рідини у капілярі внаслідок повного змочування

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho_p g}.$$

Тепер

$$P_{h(-)} = P - \frac{2\sigma \rho_n}{r \rho_p}. \quad (4.11)$$

Як бачимо, що тиск насиченої пари над увігнутою поверхнею менший від тиску над плоскою.

Для випуклої поверхні можемо записати

$$P_{h(+)} = P + \frac{2\sigma \rho_n}{r \rho_p}, \quad (4.12)$$

тобто

$$P_{h(+)} > P.$$

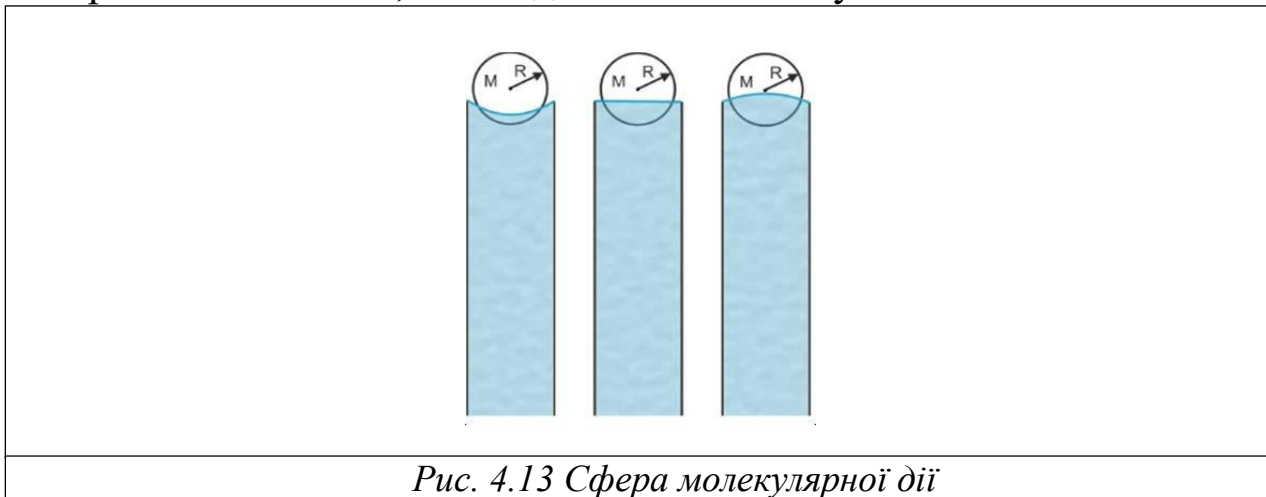
Отже, у загальному випадку

$$P_{h(+)} > P > P_{h(-)}.$$

Це співвідношення між тисками насиченої пари залежно від форми поверхні рідини можна наочно проілюструвати за допомогою рис. 4.13. Помістимо молекулу M на однаковій відстані від поверхні рідини різної форми. Радіусом R накреслимо сферу молекулярної дії.

Із рисунка видно, що у випадку увігнутої поверхні молекула M взаємодіє з найбільшою кількістю молекул рідини, а у випадку опуклої – з найменшою. Рівновага між парою та рідиною визначається силами, які діють на молекулу пари з боку рідини. Отже, у випадку увігнутої поверхні рівновага між парою і рідиною настає при меншому тискові насиченої пари, ніж для опуклої

поверхні. Іншими словами, тиск насиченої пари над увігнутою поверхнею є меншим, ніж над плоскою чи опуклою.



Вивчення залежності тиску насиченої пари від форми поверхні рідини започаткував у Києві Шіллер, а в Англії – Т. Томсон. За співвідношенням (4.12) тиск насиченої пари над випуклою поверхнею рідини більший, ніж над плоскою. Це відіграє важливу роль в утворенні краплини рідини при конденсації пари.

Процес конденсації пари в рідину не може відбуватися в ідеальній однофазній системі: для його початку необхідна або друга фаза (рідина), або якісь центри конденсації (дрібні пилінки, іони тощо). На таких центрах конденсації осідають молекули пари, утворюючи дрібні, а потім і більші краплини рідини. А якщо пару ретельно очистити від побічних включень та іонів, то вона може перебувати під тиском P , більшим за тиск насичених парів при заданій температурі. Така пара називається *перенасиченою*. Перенасичена пара є метастабільним станом речовини: достатньо виникнути принаймні одному центрові конденсації, як перенасичена пара почне інтенсивно переходити у рідку фазу. Практично перенасичену пару можна отримати, якщо здійснити її адіабатне розширення, яке відбувається без теплообміну із зовнішнім середовищем і супроводжується охолодженням пари. Пара із стабільного стану перейде у метастабільний, якому відповідає нижча температура.

Припустимо, що в перенасиченій парі утворилась краплина рідини дуже малого розміру. Пара, яка межує з випуклою поверхнею такої краплини, стає насиченою. Її тиск зменшується на величину додаткового тиску Лапласа, зумовленого поверхневим натягом краплини. За таких обставин рідина краплини

випаровується і краплина зникає. Щоб запобігти випаровуванню, краплини з самого початку повинні мати великі розміри, за яких пара, що їх оточує, була б ненасиченою.

Оскільки ефективними центрами конденсації можуть бути електрично заряджені частинки, зокрема іонізовані атоми, то перенасичену пару використовують в ядерних дослідженнях, зокрема в камері Вільсона – одному із основних приладів ядерної фізики і фізики елементарних частинок.

4.7. Ідеальні розчини. Закон Рауля

Розчини, які утворюються без виділення або вбирання теплоти, називаються *ідеальними*. Ідеальному розчину властива нульова теплота розчинення. У такому розчині однаковими є взаємодії між молекулами розчинника, розчиненої речовини і розчинника з розчиненою речовиною ($U_{AA} = U_{BB} = U_{AB}$). Це означає, що взаємодія між молекулами не міняється, якщо замінити деяку кількість молекул розчинника на таку кількість молекул розчиненої речовини і навпаки. До ідеальних розчинів близькі деякі реальні розчини, як-от: метиловий спирт (CH_3OH) в етиловому спирті ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), бензол (C_6H_6) у толуолі ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Компоненти таких розчинів близькі між собою за хімічними властивостями та розмірами молекул.

Сильно розведені розчини, тобто розчини з дуже малою концентрацією розчиненої речовини, близькі до ідеальних. У них взаємодія між молекулами розчиненої речовини не відіграє помітної ролі, а значення має тільки взаємодія молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника.

Розчини, як і всяка рідина, випаровуються. Випаровування розчину у закритій посудині відбувається до часу встановлення динамічної рівноваги між його парою і залишковим розчином, тобто до часу утворення над розчином насиченої пари. У насиченій парі будуть молекули компонент, із яких складається розчин, а отже, тиск насиченої пари над розчином дорівнюватиме сумі парціальних тисків компонент. Тиск насиченої пари, як і парціальні тиски, залежить від температури і складу розчину.

Розглянемо бінарний розведений розчин, у склад якого входять нелетка розчинена речовина. Досить мала концентрація цієї речовини не впливає на характер взаємодії між молекулами

розчинника. За таких умов вільну поверхню розчину можна вважати напівпроникною перегородкою для молекул розчинника, і пара над розчином складається лише з частинок розчинника. За присутності на поверхні розчину молекул нелеткої речовини кількість молекул розчинника, що випаровує, буде меншою, ніж при випаровуванні з поверхні чистого розчинника. Це означає, що при тій же температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином менший за тиск насиченої пари над поверхнею розчинника. Залежність тиску насиченої пари розчинника від складу бінарного ідеального розчину задається співвідношенням

$$P_1 = P_1^{(0)} \frac{z_1}{z_1 + z_2} = P_1^{(0)} q_1, \quad (4.13)$$

де P_1 , $P_1^{(0)}$ – тиски насиченої пари розчинника над розчином і над поверхнею чистого розчинника відповідно. Зваживши, що $q_1 = 1 - q_2$, формулу (4.13), перепишемо так:

$$\frac{P_1^{(0)} - P_1}{P_1^{(0)}} = q_2, \quad (4.14)$$

де q_2 – молярна частка розчиненої речовини в розчині.

Співвідношення (4.14) – кількісний запис закону Ф. Рауля (1886). Його було виведено для ідеальних розчинів. Отже, згідно із законом Рауля відносне зменшення тиску насиченої пари розчинника над поверхнею слабкого розчину нелеткої речовини дорівнює молярній частці цієї речовини. Якщо розчинена речовина ідеального розчину може випаровувати, то йдеться про парціальні тиски насичених парів розчинника і розчиненої речовини над поверхнею розчину. Відносна зміна парціального тиску пари однієї компоненти відносно вмісту другої описується рівнянням, яке аналогічне співвідношенню (4.14).

На рис.4.13 схематично зображено графіки концентраційної залежності парціальних тисків P_A , P_B і сумарного (загального) тиску P для ідеального розчину компонент А і В. Необхідно зауважити, що не всі розчини можна описати законом Рауля.

Для більшості реальних розчинів характерні як додатні, так і від'ємні відхилення від цього закону. У них зміна тиску насичених парів зумовлена не тільки зміною густини молекул, що випаровуються, але й зміною сил взаємодії між молекулами розчинника і розчиненої речовини. Додатне відхилення від закону Рауля спостерігається у розчинах, у яких молекули різних сортів

взаємно притягуються з меншою силою, ніж односторонні молекули. Це полегшує перехід молекул з рідкої фази компонент розчину в газоподібний стан, і як наслідок, парціальні тиски парів над розчином перевищуватимуть тиски, значення яких впливає із закону Рауля.

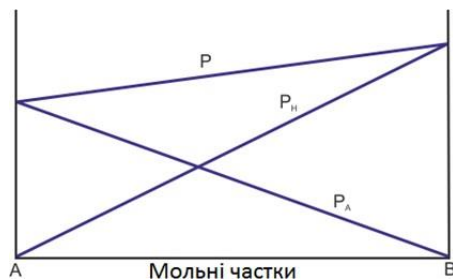


Рис. 4.14 Графіки концентраційної залежності загального та парціальних тисків ідеального розчину

Коли ж різносортні молекули розчину будуть взаємно притягуватися з більшою силою, ніж односортні, то це затруднить перехід молекул у пару. Відхилення від закону Рауля будуть від'ємними.

Як бачимо, відхилення від закону Рауля дозволяє робити висновки стосовно міжмолекулярної взаємодії у розчинах, оскільки вони залежать від характеру цієї взаємодії. Додатні відхилення від закону Рауля спостерігаються, наприклад, у системах бензол – ацетон (рис. 4.15а), азот – кисень, етиловий спирт – етиловий ефір, а від'ємні відхилення виражені у розчинах систем хлороформ – ацетон, вода – азотна кислота, хлороформ – етиловий ефір (рис. 4.15 б) та інші.

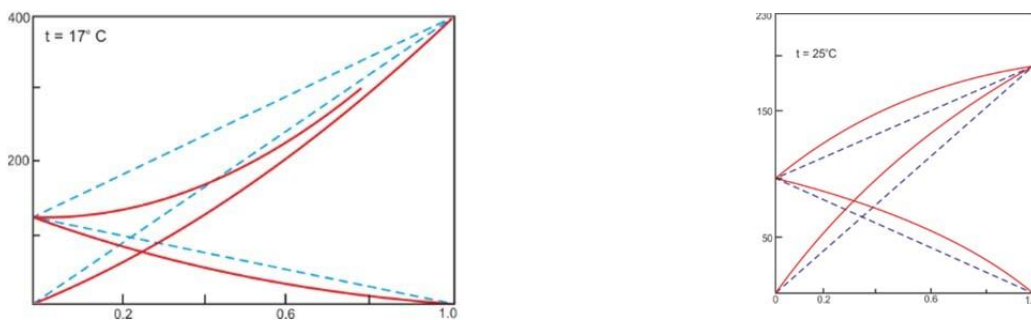


Рис. 4.15 Додатні (а) та від'ємні (б) відхилення від закону Рауля

Тепер зупинимося на наступному. Пониження тиску насиченої пари над розчином, що впливає із закону Рауля, призводить до підвищення його температури кипіння. Для кипіння розчину потрібно підвищити пружність насиченої пари над його поверхнею

до зовнішнього тиску, наприклад, атмосферного. Це означає, що температура кипіння розчину вища за температуру кипіння чистого розчинника. Зміну температури кипіння розчину можна визначити, скориставшись законом Рауля і термодинамічним рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. Як результат, отримуємо

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{L\mu_1} q, \quad (4.15)_2$$

де L – питома теплота пароутворення розчинника при температурі кипіння, $\Delta T_{\text{кип}}$ – різниця між температурами кипіння розчину і чистого розчинника.

Величина $E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{L\mu_1}$ називається *ебуліоскопічною сталою*. Як бачимо, стала E залежить від природи розчинника. За рівнянням (4.15) можна визначити q_2 , а далі й молярну масу розчиненої речовини за вимірюванням зміни температури кипіння розчину, в якому вона міститься. Цей метод називається ебуліоскопічним.

Подібне співвідношення запишемо для пониження температури тверднення (замерзання) розчину

$$\Delta T_{\text{ТВ}} = \frac{RT_{\text{ТВ}}^2}{\lambda\mu_1} q = Kq$$

$$K = \frac{RT_{\text{ТВ}}^2}{\lambda\mu_1},$$

де λ – питома теплота тверднення (кристалізації), $\Delta T_{\text{ТВ}}$ – різниця температури тверднення чистого розчинника і температури тверднення розчину, K – кріоскопічна стала. Аналогічно за зниженням температури тверднення можна визначити молярну масу розчиненої речовини.

Необхідно пам'ятати, що розчин на відмінну від суміші не твердне в усьому об'ємі при певній температурі. Тому при визначенні $\Delta T_{\text{ТВ}}$ потрібно виходити з початку тверднення, тобто з того моменту, коли у рідині з'являються кристалики розчинника.

Рідини і тверді тіла вбирають певну кількість газу. Процес поглинання газу об'ємом рідини або твердим тілом називається абсорбцією. Газ, який вбирається твердими тілами, називається оклюдованим. Кількість розчиненого газу в рідині або твердому тілі залежить від природи газу. Наприклад, в 1 л води при атмосферному тиску може розчинитися 1 л вуглекислого газу або 0,03 л кисню і лише 0,014 л азоту.

Поглинання газу рідиною підпорядковане законові В. Генрі. Щоб сформулювати цей закон, запишемо закон Рауля для розчиненої речовини бінарного розчину у такому вигляді:

$$P_2 = P_2^{(0)} \frac{\bar{z}_1}{\bar{z}_1 + \bar{z}_2} = P_2^{(0)} q_2.$$

Звідси

$$q_2 = CP_2, \quad (4.16)$$

де $C = \frac{1}{P_2^{(0)}}$ – стала Генрі, яка залежить від температури.

Згідно рівності (4.16) концентрація розчиненої речовини у розчині пропорційна тискові її насиченої пари над розчином. Рівняння (4.16) – кількісний вираз *закону Генрі*. Цей закон стверджує, що при не дуже високих тисках концентрація газу, розчиненого в рідині, прямо пропорційна тискові цього газу над рідиною.

Закон Генрі також виконується лише у випадку ідеальних розчинів, тобто для розчинів, які підпорядковані законові Рауля. У реальних розчинах спостерігаються значні відхилення від цього закону і особливо при високих температурах.

4.8. Осмос. Закон Вант-Гоффа

Здійснимо подумки такий дослід. Нехай у циліндрі під поршнем (рис. 4.16) міститься розчин, який складається з розчинника і розчиненої речовини, а над поршнем – чистий розчинник.

Якщо розглядати розчинену речовину як газ, то це означає, що вона вимагатиме збільшити об'єм розчину. За такої умови розчинення речовини призведе до збільшення тиску на поршень.

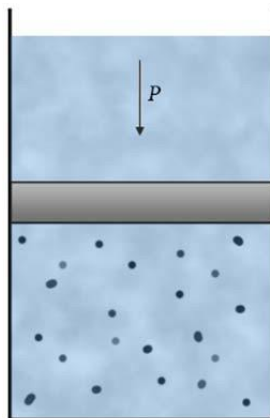


Рис. 4.16 До розуміння поняття осмосу

Величину цього тиску можна визначити лише тоді, коли поршень буде виготовлений з такого матеріалу, який вільно пропускає крізь себе розчинник і не пропускає розчиненої речовини. Речовина, що задовольняє цій вимозі, називається напівпроникною.

Тиск, який спричинений розчиненою речовиною на напівпроникну перепону, називається *осмотичним тиском*. За наявності цього тиску поршень буде підніматися вгору, а молекули розчинника будуть проникати над поршнем у простір під поршнем. Однобічне проникнення розчинника через напівпроникну перепону називається *осмосом*.

Явище осмосу можна продемонструвати за допомогою такого досліду. Наллємо водного розчину цукру або солі у целофановий мішечок і прив'яжемо його до корка з отвором (рис. 4.17). В отвір корка вставимо скляну трубку і опустимо мішечок у посудину з чистою водою. Незабаром розчин у трубці почне підійматися. Це свідчить про те, що кількість розчину в мішечку збільшується.

Збільшення кількості розчину в мішечку відбувається саме завдяки проникненню води через напівпроникну перепону. Рівень розчину в трубці буде підійматися доти, поки гідростатичний тиск стовпчика розчину в трубці не зрівняється з осмотичним тиском розчину. Якщо розчин, густина якого дорівнює ρ , підніметься у трубці на висоту h , то гідростатичний тиск дорівнюватиме $P = \rho gh$. Саме цей тиск, досягнувши максимального значення, припиняє односторонній перехід молекул розчинника (води) у розчин. Тиск P зрівноважується осмотичним тиском π , тобто $\pi = \rho gh$. У цьому досліді необхідно, щоб об'єм мішечка був значно меншим від об'єму посудини.

Процес осмосу можна пояснити на досліді Г. Квінке (рис. 4.18). На дно посудини помістимо сухий хлористий кальцій, поверх нього шар хлороформу, а далі буде шар води. Хлористий кальцій у хлороформі не розчиняється, але розчиняється у воді. Вода в свою чергу слабо розчиняється у хлороформі. Та вода, яка розчиняється у хлороформі, вбирається хлористим кальцієм. У хлороформ поступають нові порції води, які також вбирається хлористим кальцієм, і так далі. Це означає, що в досліді Квінке хлороформ наче відіграє роль насоса, який переганяє воду до хлористого

кальцію. Подібне значення має і напівпроникна перепона, яка переганяє розчинник у розчин.

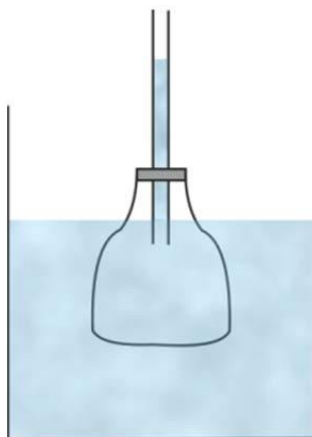


Рис. 4.17 Демонстрація явища осмосу

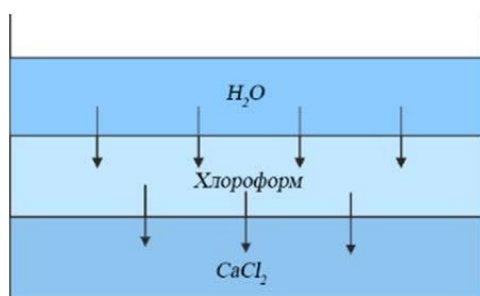


Рис. 4.18 Дослід Квінке

Досліди показують, що у випадку розчинів малих концентрацій осмотичний тиск прямо пропорційний концентрації. Температурна залежність осмотичного тиску визначається законом, за яким добуток осмотичного тиску на об'єм розчину пропорційний абсолютній температурі

$$\pi V = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT, \quad (4.17)$$

де V – об'єм розчину, ν – число молів розчиненої речовини.

Рівняння (4.17) – кількісний вираз закону Я.Г. Вант - Гоффа. Цей закон стверджує, що осмотичний тиск, створений розчиненою речовиною, дорівнює тискові, який би створювала ця сама речовина в газоподібному стані при тій же температурі і тому ж об'ємі.

Осмотичний тиск багатьох розчинів порівняно високий. Проте стінки посудини, в якій міститься розчин, не відчувають осмотичного тиску, оскільки він, діючи на вільну поверхню розчину, спричинює його підняття. У поверхневих шарах рідини

виникають напруження, які компенсують осмотичний тиск, а стінки посудини перебувають тільки під гідростатичним тиском. З підвищенням температури осмотичний тиск пропорційно зростає. У слабких розчинах він не залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, а зростає із збільшенням концентрації розчиненої речовини.

Осмоз має велике значення в біології. Як відомо, кожна жива клітина дихає, живиться, росте і розмножується. Речовини, необхідні для живлення і дихання клітини, надходять до неї з навколишнього повітря і ґрунту, а часто від сусідніх клітин. Надходження поживних речовин у клітину великою мірою залежить від клітинної оболонки і цитоплазми. Саме оболонка клітини відіграє роль напівпроникної перегородки, а цитоплазма – роль розчину, тобто процес живлення клітини зумовлений осмосом.

4.9. Поверхнево-активні речовини

Поверхневий натяг розчину як правило значно відрізняється від поверхневого натягу чистого розчинника. Це зумовлюється взаємодією молекул розчиненої речовини та розчинника. Розчинення у воді мила значно зменшує її поверхневий натяг. У цьому можна легко переконатися, капнувши краплю мильної води на поверхню чистої води, покритої лікоподієм. Поверхневий натяг у цьому місці зменшиться і пилінки лікоподію розбігаються від місця падіння краплі. Такі *речовини, які зменшують поверхневий натяг, називаються поверхнево-активними*. До них належать спирт, ефір, камфора.

Якщо ж у попередньому досліді замість мильної води капнути краплю цукрового сиропу, то ефект буде зворотнім: пилінки лікоподію зберуться до місця падіння краплі. Цукор збільшує поверхневий натяг води. До таких поверхнево-неактивних речовин належить багато солей.

З точки зору міжмолекулярних взаємодій це явище можна пояснити так. Сили зчеплення між молекулами розчиненої поверхнево-активної речовини та розчинника менші, ніж між молекулами самого розчинника. Тому на молекули розчинника, що містяться в поверхневому шарі, діють більші сили, спрямовані всередину рідини, ніж на молекули розчиненої речовини. У

результаті на поверхні концентруються молекули розчиненої речовини.

Якщо розчинена речовина збільшує поверхневий натяг, то вона витісняється з поверхні рідини, оскільки сили взаємодії між молекулами поверхнево-неактивної речовини і молекулами розчинника більші, ніж між молекулами самого розчинника.

Таким чином, поверхня мильної води складатиметься переважно з молекул мила, поверхня водного розчину спирту – з молекул спирту, а поверхня водного розчину цукру складатиметься переважно з молекул води.

Поверхнево-активна речовина дуже інтенсивно захоплюється розчинником. Це можна пояснити так.

Відомо, що всі природні процеси протікають у напрямку зменшення потенціальної енергії. Тому рідина, позбавлена зовнішніх впливів, буде зрівноважена дією сил поверхневого натягу, якщо її вільна поверхнева енергія буде найменшою. Зменшення поверхневої енергії можливе або за рахунок зменшення площі поверхні, або зниження коефіцієнта поверхневого натягу. Перше можливо тоді, коли рідина може вільно змінювати свою форму. Вже відзначалося, що рідина, позбавлена зовнішніх впливів, набирає форму кулі, тобто таку форму, при якій тіло має поверхню, найменшу серед інших геометричних тіл того самого об'єму. Так, дрібні краплі рідини, стикаючись, зливаються у велику краплю. Такий процес супроводжується виділенням енергії.

Другий спосіб зменшення вільної енергії можливий при наявності речовини з меншим поверхневим натягом, яка може нагромаджуватися на поверхні даної рідини, тобто поверхнево-активної речовини.

Нагромадження молекул поверхнево-активної речовини у поверхневому шарі рідини називається *адсорбцією*.

Отже, поверхнева активність виражається у здатності адсорбованого тіла зменшувати вільну поверхневу енергію адсорбенту – матеріалу, який адсорбує.

Адсорбцію можна спостерігати на межі тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – газ.

Це явище відіграє важливу роль у процесах, що відбуваються у природі. Наприклад, добре відома адсорбційна здатність вугілля, яке застосовується для очищення повітря від отруйних газів. У медичній практиці як адсорбент хворим дають вугілля чи білу

глину у вигляді порошку для адсорбування шкідливих для організму речовин.

Ґрунти також адсорбують гази та пари води. Щоб знищити запах гною на тваринницьких фермах його засипають торф'яним порошком.

Явище адсорбції використовують при сульфатації – обкурюванні овочів та фруктів сірчистим газом. При цьому газ адсорбується на їх поверхні та захищає від псування мікроорганізмами.

З розчинів солей металів добувають цінні сполуки спеціально подрібненими адсорбентами у промисловості рідкісних металів.

При розчиненні кислот та солей молекули розпадаються на іони – відбувається дисоціація. Оскільки процес адсорбції є електричним, то досить активно у ньому беруть участь іони. Адсорбційне тверде тіло можна підібрати так, що воно поглинатиме з розчину іони одного знака та виділятиме в нього інші. Такий процес називається *іонним обміном*. Наприклад, деякі речовини адсорбують з розчину іони металів, заряджені позитивно, виділяючи іони водню. Такі адсорбенти називають *катіонітами*. Інші адсорбують від'ємні іони кислотних залишків, замінюючи їх гідроксильними іонами ОН. Такі адсорбенти називають *аніонітами*. Як адсорбенти часто застосовують іонообмінні смоли.

Процес іонного обміну широко практикується для очищення води. Оскільки у воді завжди є іони різних солей, кислот та лугів, то пропускаючи її через дві іонообмінні колонки з аніонітом та з катіонітом можна досить добре очистити воду від іонів. Цей процес замінює дистиляцію.

Запитання для повторення

1. У чому особливість теплового руху частинок рідини?
2. Які властивості має поверхневий шар рідини?
3. Які причини особливих властивостей поверхневого шару рідини?
4. Поверхневий натяг не залежить від геометричних розмірів посудини чи об'єму рідини. Чому ж його існування найбільш чітко проявляється лише у вузьких трубках та маленьких краплях?

5. Із зміною температури змінюється коефіцієнт поверхневого натягу. Поясніть чому.
6. Поясніть капілярні явища в рідинах.
7. Чому закон Рауля виконується лише для ідеальних розчинів?
8. Чи можна утримати воду в решеті? Як саме?
9. Чи порушиться рух води та мінеральних речовин у рослинах в невагомості?
10. Як застосовуються явища змочування та незмочування у техніці?
11. Сформулюйте закон Вант-Гоффа.
12. Що таке осмос? Осмотичний тиск?
13. Поясніть значення осмосу.
14. Що таке поверхнево-активні речовини?
15. Наведіть приклади адсорбції.
16. За рахунок яких фізичних факторів теплота розчинення може бути як додатною, так і від'ємною величиною?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Краплю ртуті масою $2,72 \cdot 10^{-3}$ кг введено між паралельними скляними пластинками. Яку силу потрібно прикласти, щоб розплющити краплю до товщини 0,1 мм? Коефіцієнт поверхневого натягу ртуті 0,5 Н/м. Вважати, що ртуть абсолютно не змочує скло.

Розв'язання

Опишемо ситуацію. Стиснута крапля ртуті набуває вигляду тонкого диску з опуклою бічною поверхнею, яка має подвійну кривизну. Додатковий тиск ΔP , що виникає внаслідок кривизни поверхні, урівноважується зовнішнім тиском, який діє з силою F :

$$\Delta P = \frac{F}{S},$$

де S – площа дотику краплі ртуті з пластинкою, яка визначається за формулою: $S = \frac{V}{h} = \frac{m}{\rho h}$

Тут V - об'єм краплі, m - її маса, ρ - густина, h - товщина.

З іншого боку $S = \pi R^2$. Тому $\pi R^2 = \frac{m}{\rho h}$ і $R = \sqrt{\frac{m}{\pi \rho h}}$.

Тиск $\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right)$.

Тут R - радіус диска; $r = \frac{h}{2}$.

Підставивши значення ΔP , R , S , отримаємо:

$$F = \frac{m\sigma}{\rho h} \left(\sqrt{\frac{\pi \rho h}{m}} + \frac{2}{h} \right).$$

Обчислимо в одиницях СІ:

$$F = \frac{2,72 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5}{1,36 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4}} \left(\sqrt{\frac{3,141,36 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4}}{2,72 \cdot 10^{-3}}} + \frac{2}{10^{-4}} \right) = 20 \text{ Н.}$$

Задача 2.

На рисунку зображена плівка, утворена водою. Залежність поверхневого натягу від температури задана формулою: $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} \left(1 + 0,5 \left(1 - \frac{T}{273} \right) \right)$. Довжина рухомої частини

дротини дорівнює 5 мм. Знайти при ізотермічному процесі при температурі 293 К силу f , роботу A , яка виконується при розтягненні плівки на $d = 1$ см, зміну внутрішньої енергії ΔU системи при збільшенні площі плівки на 1 см^2 .

Визначити скриту теплоту утворення плівки $L = \left(\frac{\delta Q}{\delta s} \right)_T$, якщо s - площа плівки?

Розв'язання

$$\delta Q = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{s} dT + \left(\frac{\delta Q}{\delta s} \right)_{T} dS.$$

Використавши те, що $C = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{s}$ - теплоємність плівки та умову задачі, отримаємо: $\delta Q = C dT + L dS$, а перший принцип термодинаміки набере вигляду: $dU = C dT + (L + \sigma) dS$.
Сила:

$$f = 2\sigma l = 2 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \left(1 + 0,5 \left(1 - \frac{293}{273} \right) \right) \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,7 \text{ мН.}$$

Робота: $A = fd = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 7 \text{ мкДж}$.

Пам'ятаємо, що плівка має дві поверхні.

Зміна ентропії: $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C}{T} dT + \frac{L}{T} dS$.

Оскільки ентропія є повним диференціалом, то: $\frac{\delta}{\delta s} \left(\frac{C}{T} \right) = \frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{L}{T} \right)$.

$$\text{Звідки: } \frac{1}{T} \frac{\delta C}{\delta s} = - \frac{L}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\delta L}{\delta T}.$$

З іншої сторони, враховуючи також, що внутрішня енергія теж є повним диференціалом:

$$\frac{\delta C}{\delta s} = \frac{\delta L}{\delta T} + \frac{\delta \sigma}{\delta T}.$$

Із двох останніх формул знаходимо: $L = -T \frac{6\sigma}{6T}$

Приймаючи до уваги, що $\frac{6\sigma}{6T} = -7,3 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{0,5}{273} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2\text{К}}$, отримаємо:

$$L = 3,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Оскільки L додатна величина, то плівка при збільшенні поверхні охолоджується.

При сталій температурі зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = \int_{S_0}^S (L + \sigma) dS = (L + \sigma) \Delta S,$$

оскільки L , σ не залежать від S .

Враховуючи, що $\sigma(273) = 7,3 \cdot 10^{-2} (1 + 0,5 (1 - \frac{293}{273})) =$

$$7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

знайдемо: $\Delta U = (3,9 \cdot 10^{-2} + 7 \cdot 10^{-2}) 0,5 \cdot 10^{-4} = 5,45 \text{ мкДж}$.

Задача 3.

Знайти радіус краплі рідини, яка витікає з вузької вертикальної трубки радіусом r . Вважати, що в момент відриву крапля є сферичною.

Розв'язання

Крапля утримується біля трубки силами поверхневого натягу на довжині отвору $2rg$. Тому сила визначається: $2rgu$. Вага краплини, що висить: $c \frac{4R^3}{3} g$. c - густина рідини, g - прискорення вільного падіння. Умова відриву краплини: $c \frac{4R^3}{3} g = 2rgu$. Тому:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3rg}{2\rho g}}$$

Наприклад, приймаючи для води $\sigma = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ при $r = 10^{-3} \text{ м}$, отримаємо $R = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

4.10. Основні властивості кристалів

Тверді тіла є двох видів: *аморфні і кристалічні*. Аморфні можуть мати будь-яку зовнішню форму і дають неправильні поверхні зламу.

Кристалічні є *моно- і полікристалічні*. Збереження форми і розміру – це ті властивості, які відрізняють їх як агрегатний стан.

Аморфні і кристалічні тверді тіла по-різному себе поведуть при плавленні:

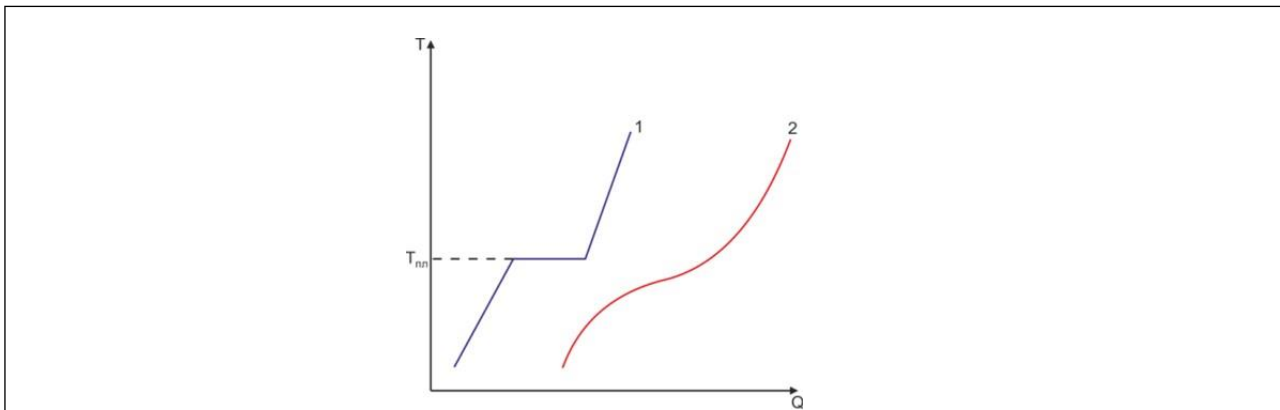


Рис. 4.19 Залежність температури твердих тіл від кількості теплоти. 1 – для кристалічних; 2 – для аморфних

Для кристалічних твердих тіл існує температура плавлення, для аморфних тіл перегин на кривій відповідає фазі розм'якшення.

Кристали *анізотропні* коли однорідне тіло в різних напрямках має різні властивості. Особливості поведінки зумовлені внутрішньою структурою. Важливою геометричною властивістю є *симетрія*.

Під симетрією будемо розуміти властивість твердого тіла суміщатись саме з собою в результаті його рухів або уявних операцій над його точками. Чим більшою кількістю випадків таке суміщення можливе, тим більше симетричне є тіло. Наприклад, куля суміщається сама з собою при повороті на будь-який кут при повороті навколо осі, що проходить через її центр. Використовуються такі елементи симетрії: центр, вісь, площина і дзеркально-поворотна вісь.

Якщо тіло суміщається саме з собою при інверсії навколо деякої точки, то вона називається *центром симетрії*. Якщо тіло суміщається саме з собою при повороті навколо осі на кут $\frac{2\pi}{n}$, то ця вісь називається *віссю симетрії n-го порядку*. Будь-яка вісь тіла є віссю симетрії його 1-го порядку.

Якщо тіло суміщається саме з собою в результаті дзеркального відбиття його точок в деякій площині, то вона називається *площиною симетрії тіла*. Якщо тіло суміщається саме з собою на кут $\frac{2\pi}{n}$ і відображення в площині перпендикулярне до цієї осі, то вісь називається *дзеркально-поворотною n-го порядку*. Сукупність елементів симетрії тіла називається його *групою симетрії*.

Всі елементи симетрії характерні тим, що залишають нерухомою хоча б одну точку тіла, тому групи симетрії називають *точковими*.

Тверде тіло виникає при такій взаємодії між молекулами, при якій тепловий рух вже не відіграє такої значної ролі як в рідинах та газах. У результаті цього частинку розміщуються одна відносно одної в деяких фіксованих положеннях; здійснюючи незначні теплові коливання біля положення рівноваги. Взаємне розміщення точок рівноваги визначається умовами рівноваги, які справедливі в усіх точках простору.

Отже, структура кристалів твердих тіл є періодичною і реалізується у вигляді кристалічної ґратки, а точки рівноваги називається *вузлами ґратки*.

У результаті періодичності структури повинна існувати елементарна сукупність атомів, нескінченим повторенням якої в усіх напрямках можна відтворити усю ґратку.

Виберемо за початок відліку деякий вузол, тоді радіус-вектор довільного вузла визначається формулою

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1)$$

\mathbf{r} – вектор трансляції, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – базисні вектори, n_1, n_2, n_3 – цілі числа. Довжини базисних векторів називаються *основними періодами ґратки*.

Базисні вектори разом з атомами в його вершинах утворюють паралелепіпед, який називається *елементарною* або *примітивною коміркою* кристалічної ґратки.

Вибір базисних векторів не є однозначним. Наприклад, для базисних векторів $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ і $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3$. Площі елементарних комірок однакові, а довжини векторів рівні. Примітивна комірка з мінімальними основними періодами називаються *приведеною*.

Якщо до точкової групи симетрії додати вектор трансляції утворює просторова група. У загальному випадку симетрія всього кристалу і симетрія його елементарної комірки може бути різною.

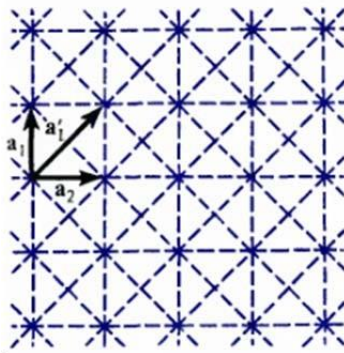


Рис. 4.20 Неоднозначність вибору базису кристалічної решітки

Всякий кристал має центр симетрії, яким може бути будь-який його вузол, площину симетрії, осі симетрії і дзеркально-поворотні осі симетрії 2, 3, 4, 6-го порядків. Осі 5-го і вищі за 6-ий порядків не існують.

Кількість точкових груп симетрії є нескінченною. Французький фізик О. Браве показав, що завжди можна знайти таку примітивну комірку симетрія якої співпадає з симетрією всього кристала. Найменша з таких примітивних комірок називається **коміркою Браве**. Існує всього 14 типів комірок Браве, які розділені по 7-ми кристалічних системах. Вони відрізняються між собою довжиною базисних векторів, кутами між базисними векторами і центруванням по об'єму чи по гранях.

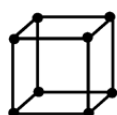
Таблиця 4.1.

Кристаліграфічні системи та їх характеристики

Кристаліграфічна система	Число комірок в системі	Символ комірки	Характеристики елементарної комірки
Триклинна	1	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклінна	2	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбічна	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональна	2	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубічна	3	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональна	1	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Гексагональна	1	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Гратки Браве

Кубічна



проста

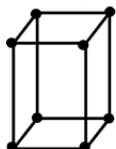


об'ємноцентрована

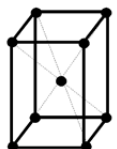


гранецентрована

Тетрагональна



проста



об'ємно-
центрована

Тригональна



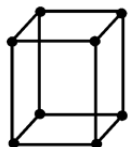
ромбоєдрична

Гексагональна

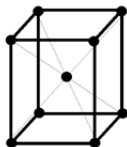


проста

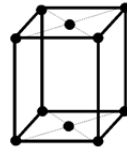
Ромбічна



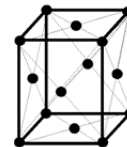
проста



об'ємно-
центрована

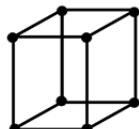


базоцентрована

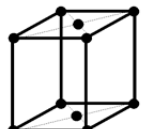


гранецентрована

Моноклінна

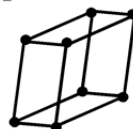


проста



базоцентрована

Триклінна



проста

Рис. 4.21 Кристалічні класи та типи решіток

4.11. Типи зв'язків у кристалах

Можливість існування твердого стану речовини обумовлена виникненням сил взаємодії між структурними одиницями при зближенні їх на досить малі відстані. Такими частинками можуть бути атоми, іони чи молекули. Для виникнення стійкої структури твердого тіла необхідно щоб між частинками діяли двоякого роду сили: сили притягання, що перешкоджають віддаленню частинок одна від одної, сили відштовхування, що не дозволяють частинкам злитися одна з одною.

Розглянемо коротко природу цих сил.

Характер сил відштовхування для всіх речовин є однаковим, а за характером сил притягання кристалічні тіла поділяються на 5 класів: *іонні, ковалентні, металічні, молекулярні і кристали з водневими зв'язками.*

1. Іонні кристали

Атоми, які знаходяться в періодичній системі Менделєєва поруч з інертними газами, мають схильність приймати їх конфігурацію шляхом віддачі або прийняття електронів. У атомів лужних металів, що стоять безпосередньо за інертними газами, валентний електрон рухається поза заповненим шаром і пов'язаний з ядром слабо. У галоїдів, що стоять безпосередньо перед інертними газами, недостає одного електрона для заповнення стійкого шару благородного газу. Тому вони мають високу спорідненість до додаткового електрона.

Зв'язок між такого роду атомами, тобто між типовими металами і галоїдами, здійснюється наступним чином. Спочатку відбувається перезарядка обох атомів, електрон від атома металу переходить до атома галоїду. При цьому атом металу перетворюється в позитивно заряджений іон, атом галоїду - в негативно заряджений іон. Вони взаємодіють за законом Кулона, як два різнойменних заряди. Такий зв'язок отримав назву іонного, або полярного.

Типовим прикладом є кристал кухонної солі NaCl.



Рис. 4.22 Кристал кухонної солі

Електронні конфігурації нейтральних атомів:

Na: №11, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Cl: №17, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Іони як правило набувають електронної конфігурації інертних газів: Na⁺: $1s^2 2s^2 2p^6$

Cl⁻: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Енергія притягання іонів, що знаходяться один від одного на відстані r , дорівнює:

$$U = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Іони не мають чітко вираженої поверхні. Густина заряду електронної оболонки в міру віддаленості від ядра змінюється

поступово, приймаючи місцями максимальне значення, але навіть на великій відстані від ядра вона не дорівнює нулю, а наближається по експоненті.

В іонних кристалах правильно чергуються позитивні і негативні іони. Він відноситься до сильного зв'язку. Енергія решітки, що складається із N частинок, визначається формулою:

$$U_{\text{реш}} = -NA \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

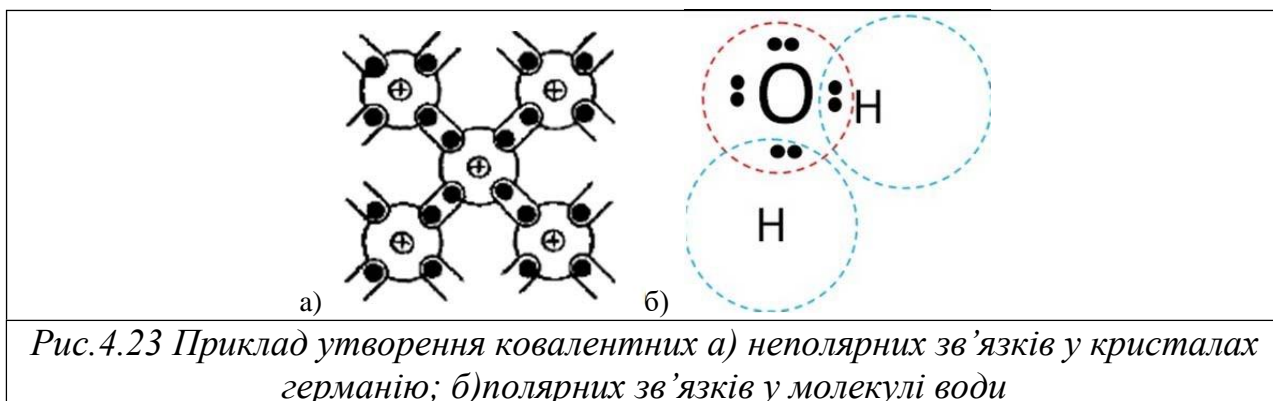
де N – кількість частинок, n – стала, A - стала Е. Маделунга.

Міцність такого зв'язку проявляється в тому, що такі кристали мають малий коефіцієнт теплового розширення і високу температуру плавлення. Вага таких кристалів на 20 порядків нижча ніж в металів і зростає з підвищенням температури.

2. Ковалентний зв'язок

Структурними одиницями ковалентних кристалів є нейтральні атоми. Речовини є діелектриками або напівпровідниками. Типовими кристалами з таким зв'язком є алмаз, йод, сірка, германій, кремній.

Найпростішими прикладами утворення ковалентного зв'язку є зв'язок атомів водню і кисню в молекулі води, утворення молекул водню, кисню. У випадку германію утворюється чотири еквівалентні ковалентні зв'язки.



У міру наближення атомів ймовірність переходу електронів до «чужих» ядер збільшується. При $r \approx 2$ ангстремі настає помітне перекриття електронних хмарин цих атомів і частота переходу збільшується приблизно до 10^{14} с^{-1} . При подальшому наближенні ступінь перекриття хмарин зростає і частота обміну електронів місцями зростає настільки, що втрачає зміст говорити про приналежність цього електрона першому атому, а іншого електрона

- іншому атому. Це відповідає виникненню нового стану, не властивого системі, що складається з двох ізольованих атомів, та характерного тим, що електрони у цьому стані належать одночасно обом ядрам, або, як кажуть, усупільнені.

Поява стану з підвищеною щільністю електронної хмарини, що заповнює між ядерний простір, викликає завжди зменшення енергії системи і приводить до виникнення сил притягання між атомами. Образно кажучи, електронна хмарина, яка утворюється в між ядерному просторі узагальненою парою електронів, ніби стягує ядра, прагнучи максимально наблизити їх одне до одного. Сили притягання, що виникають між атомами називають обмінними силами. Вони мають квантову природу.

Така якісна картина виникнення ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок між різними атомами є полярним, коли атоми однакові – неполярним.

Характерною рисою цього зв'язку є його насиченість та напрямленість.

Насиченість виражає те, що кожен атом здатний утворити ковалентний зв'язок лише з певним числом своїх сусідів.

Зв'язок утворюється у тому напрямку, в якому розміщена більша частина електронної хмарини, що відповідає валентним електронам. При цьому здійснюється максимальне перекриття хмарин усупільнених електронів. Це і означає, що зв'язок має направлений характер.

Енергія зв'язку досягає 10^5 - 10^6 Дж/моль. Це потужний зв'язок.

3. Металічний зв'язок

Особливу групу становлять метали, що стоять на початку кожного періоду таблиці Менделєєва.

Типовим прикладом металічного зв'язку є металічний натрій, мідь. У решітці міді кожен атом має дванадцять найближчих сусідів, з якими повинен утворити міцний зв'язок. При цьому атом міді має лише один валентний електрон та може утворити валентний зв'язок лише з одним атомом. Таким чином в металах діє особливий вид зв'язку – *металічний*.

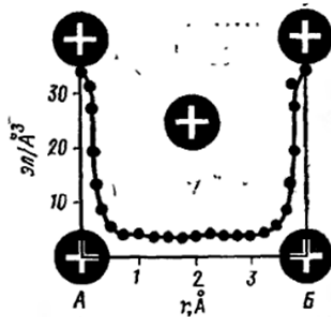


Рис. 4.24 Експериментальна крива розподілу електронної густини між вузлами кристалічної решітки алюмінію

Зовнішні валентні електрони в атомах металу зв'язані з ядром відносно слабо. При утворенні рідкого і твердого станів атоми розташовуються настільки близько один до одного, що валентні електрони отримують здатність покидати свої атоми і вільно переміщатися всередині решітки. Таким чином виникає досить однорідний розподіл негативного заряду в кристалічній решітці металу, що підтверджується на досліді. В якості прикладу на рисунку показана експериментальна крива розподілу електронної щільності між вузлами кристалічної решітки алюмінію, отримана рентгенографічним методом. На значній частині простору між вузлами електронна щільність залишається незмінною. Тільки безпосередньо біля вузлів вона різко зростає через наявність тут внутрішніх оболонок атома алюмінію. Зв'язок в решітці металу виникає внаслідок взаємодій додатних іонів з електронним газом. Електрони, що знаходяться між іонами, «стягують» їх, прагнучи врівноважити сили відштовхування, що діють між однойменно зарядженими іонами. Із зменшенням відстані між іонами збільшується щільність електронного газу, внаслідок чого зростає сила, стягуюча іони. З іншого боку, у міру зменшення відстані між іонами збільшуються сили відштовхування, які прагнуть віддалити іони один від одного. При досягненні такої відстані між іонами, при якій сили притягання врівноважуються силами відштовхування, решітка стає стійкою.

Таким чином, у вузлах кристалічної ґратки знаходяться однакові частинки – додатні іони. Додатні іони наближаються на відстань сталої кристалічної ґратки, а орбіти валентних електронів перекриваються. Перекриття настільки сильне, що результуюча електронна хмара стає однаковою по всьому кристалу. Електрони не локалізуються біля своїх ядер, а належать одночасно всім іонам кристалу.

Узагальнені електрони називають *вільними електронами*, а їх сукупність – *електронним газом*. Електронний газ зрівноважує сили відштовхування між іонами і, кажуть, цементує кристал.

Як бачимо, металевий зв'язок має схожість з ковалентним зв'язком, так як в їх основі лежить усупільнення зовнішніх валентних електронів. Однак, у випадку ковалентного зв'язку в узагальненні електронів беруть участь пари атомів, які є найближчими сусідами; узагальненню піддаються тільки пари електронів, які весь час знаходяться між атомами. У разі ж металевого зв'язку в усупільненні електронів беруть участь всі атоми кристала і узагальнені електрони не локалізуються вже біля своїх атомів, а вільно переміщуються всередині всієї решітки.

4. Молекулярні кристали (Ван-дер-Ваальсівські)

Типовим прикладом молекулярних кристалів є кристали органічних речовин. Структурними частинками є молекули або атоми, які зв'язані Ван-дер-Ваальсівськими зв'язками.

Взаємодії поділяють на три типи:

- *орієнтаційну*
- *індукційну*
- *дисперсійну*.

В загальному випадку:

$$U = U_{op} + U_{in} + U_d$$

Величина енергії зв'язку таких кристалів, наприклад для: неону – $1,9 \cdot 10^{-3}$, азоту – $6,6 \cdot 10^{-3}$, кисню – $8,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль.

Всі ці взаємодії є диполь-дипольні, але походження диполів може бути різним.

А) *Орієнтаційна взаємодія*. Якщо молекули мають сталий дипольний момент, тобто є полярними, то між ними виникає електростатична взаємодія, що прагне розмістити молекули в строгому порядку, так як при такому розташуванні енергія системи зменшується.

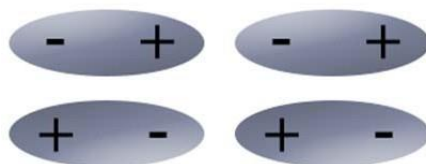


Рис. 4.25 Розміщення молекул при орієнтаційній взаємодії

Тепловий рух намагається зруйнувати цей порядок. Тому енергія системи, що визначається орієнтацією молекул, сильно залежить від температури.

б) *Індукційна взаємодія.* Нарешті, у полярних молекул, що мають високу поляризованість може виникати наведений (індукований) момент під дією поля сталих диполів сусідніх молекул. Енергія взаємного притягання, що виникає внаслідок взаємодії між жорстким диполем першої молекули і індукованим диполем другої молекули, як показав П. Дебай, не залежить від температури.



Рис. 4.26 Виникнення індукованого (пунктирна лінія) диполя

Тобто, індукційна взаємодія можлива між двома диполями, які мають різні за значенням дипольні моменти. Тоді частинка з більшим дипольним моментом індукує у своєї сусідки додатковий дипольний момент. А також між дипольною та не дипольною частинками.

в) *Дисперсійна взаємодія.*

Розглянемо найпростіший приклад взаємодії двох атомів гелію, показаний на рисунку.

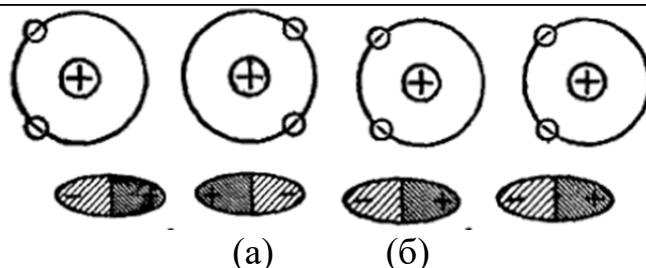


Рис. 4.27 До розуміння дисперсійних сил (а) відштовхування; (б) притягання

Розподіл електронної щільності атома гелію має сферичну симетрію, внаслідок чого його електричний момент дорівнює нулю. Але це означає лише, що *дорівнює нулю середнє значення електричного моменту атома.* В кожний момент часу електрони розміщені в певних точках простору, створюючи миттєві швидкозмінні електричні диполі. При зближенні двох атомів гелію

в русі електронів цих атомів встановлюється кореляція (узгодження), що і призводить до виникнення взаємодії.

Ці сили можуть мати двоякий характер. Якщо рух електронів скорельований так, як показано на рисунку, то між миттєвими диполями виникає притягання, яке приводить до появи сил зв'язку між атомами. При кореляції, як на рисунку у другому випадку, між атомами виникає відштовхування. Так як при реалізації першого випадку енергія системи зменшується, то ця конфігурація є більш ймовірною і здійснюється найбільш часто. Це і обумовлює появу постійно діючої сили притягання, що зв'язує атоми гелію.

Розглянуті сили зв'язку, що виникають внаслідок узгодженого руху електронів в сусідніх атомах називаються дисперсійними силами.

5. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок виникає в тому випадку, коли атом водню зв'язаний з дуже електронегативним атомом, наприклад атомом кисню, фтору, азоту, хлору. Такий атом притягує електрони зв'язку та набуває негативного заряду. Атом водню, від якого електрон зв'язку відтягнутий, набуває додатного заряду. Водневий зв'язок обумовлений електростатичним притяганням цих зарядів. Типовим прикладом може служити водневий зв'язок, що виникає між молекулами води. Зв'язок О - Н, який встановлюється між атомом кисню однієї молекули води і атомом водню другої молекули, поводить як маленький диполь із зарядом δ^- на кисні, та δ^+ на водні. Притягання між цими зарядами і приводить до виникнення водневого зв'язку, показаного на рисунку точками. Притяганням сприяють малі розміри атома водню, що дозволяє йому зблизитися з електронегативним атомом.

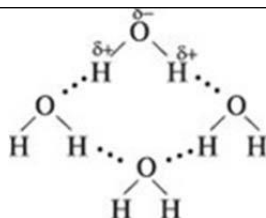


Рис. 4.28 Водневий зв'язок між молекулами води

Ця відстань $r_{OH} = 2,76$ А, значно більше довжини r_0 ковалентного зв'язку Н-О в самій молекулі води, що дорівнює 0,96 А, що є цілком природно, так як енергія ковалентного зв'язку приблизно на порядок вище за енергію водневого зв'язку. Для води вона складає $21 - 25 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Водневий зв'язок викликає асоціацію молекул рідини (солей, кислот, спиртів та ін.), що приводить до підвищення їх в'язкості, підвищення точки кипіння, аномальній зміні об'єму при нагріванні. Показовою в цьому відношенні є вода. Коли б між молекулами води не діяв водневий зв'язок, то вона кипіла б при нормальному тиску не при + 100 °С, а при -80 °С, її в'язкість була б майже на порядок нижчою. При нагріванні води вище 0 °С відбувається руйнування водневих зв'язків, які обумовлюють рихлу структуру асоційованих комплексів, в яких молекули води знаходяться одна від одної на значних відстанях (2,76 А). Руйнування такої структури повинно призводити до ущільнення води - підвищення її густини. З іншого боку, підвищення температури, збільшуючи інтенсивність теплового руху молекул, повинно приводити до термічного розширення і зменшення густини води.

Як показує дослід, в (інтервалі температур від 0 до 4 °С переважає перший фактор – збільшення густини води внаслідок розриву водневих зв'язків. Тому в цьому інтервалі температур нагрівання води супроводжується підвищенням її густини. Вище 4 °С переважаючим виявляється другий фактор - термічне розширення води. Тому при подальшому нагріванні густина води зменшується, як і у інших «нормальних» рідин.

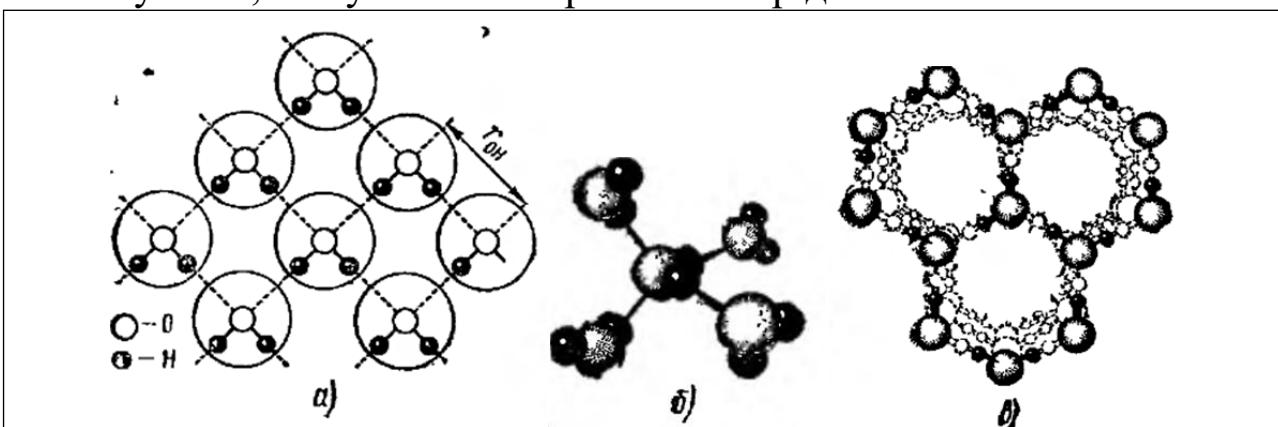


Рис. 4.29 (а) Плоска схема розміщення молекул води в кристалі льоду. (б) У просторі ці молекули розміщуються у вершинах правильного тетраедра. (в) Кристалічна структура льоду як поєднання тетраєдрів

На рис. 4.29 (а) показана плоска схема розташування молекул води в кристалі льоду: кожна молекула оточена чотирма найближчими сусідами, віддаленими від неї на відстані $r_{OH} = 2,76 \text{ \AA}$, з якими вона утворює водневий зв'язок. У просторі ці молекули розташовуються у вершинах правильного тетраедра (рис. 4.29, (б)), поєднання яких і дає кристалічну структуру льоду (рис.

4.29, (в). Структура вельми ажурна, що обумовлює аномально низьку густину льоду. При плавленні частина водневих зв'язків (~15%) рветься, щільність упаковки молекул дещо зростає, викликаючи збільшення густини води: густина льоду при 0 °С становить 916,8 кг/м³, густина води при тій же температурі дорівнює 999,87 кг/м³. Цікаво відзначити, що якби між молекулами води не існувало водневого зв'язку, то точка плавлення льоду дорівнювала б не 0°С, а -100 °С.

На закінчення ще раз підкреслимо, що водневий зв'язок відіграє виняткову роль у біологічно важливих сполуках; молекули протеїнів зберігають свою спіральну форму тільки через водневі зв'язки; ті самі зв'язки утримують разом подвійні спіралі в ДНК. Не буде перебільшенням стверджувати, що форми життя нашої планети були б зовсім іншими, а може на Землі і зовсім не було б життя, не будь водневих зв'язків у воді, в протеїнах і в нуклеїнових кислотах, які утворюють живі клітини і управляють спадковістю.

4.12. Теплоємність твердих тіл. Класична теорія теплоємності

Оскільки тверді тіла при нагріванні розширюються мало, то теплоємність при сталому тиску P і сталому об'ємі V буде мало відрізнятися. Для твердого тіла використовують практично одну теплоємність $C_V \approx C_P \approx C$.

Розглянемо хімічно однорідне тверде тіло, яке складається з атомів одного сорту. Атоми в твердому тілі здійснюють теплові коливання біля положення рівноваги, тобто $i=3$.

Середня кінетична енергія такого атома $E_k = \frac{3}{2} kT$, атоми в твердому тілі мають потенціальну енергію взаємодії. Згідно теореми про рівнорозподіл енергії, середня потенціальна енергія частинок в твердому тілі така ж як і кінетична енергія $E_{\text{п}} = \frac{3}{2} kT$, тоді повна енергія $E = E_k + E_{\text{п}}$, $E = 3kT$.

Якщо взяти 1 моль речовини, тоді середня енергія моля:

$$E_{\mu} = 3kTN_{\text{АЕ}} = 3RT$$

За означенням теплоємності:

$$C = \frac{dE}{dT}, \quad C = \frac{3RdT}{dT} = 3R$$

$$C = 3R \quad (4.18)$$

Тобто теплоємність не залежить, ні від природи тіла, ні від його температури.

Розглянемо хімічно складне тверде тіло, яке складається з атомів двох елементів. Наприклад, кристал NaCl. 1 моль речовини містить число Авогадро атомів натрію Na і число Авогадро атомів хлору Cl.

Якщо здійснити попередні міркування, то видно, що на одну частинку припадає енергія $E = 3kT$, тоді

$$\text{на всі атоми натрію Na: } E_{\text{Na}} = 3kTN_{\text{A}},$$

$$\text{на всі атоми хлору Cl: } E_{\text{Cl}} = 3kTN_{\text{A}}.$$

Тоді загальна енергія $E = 6RT$.

А теплоємність:

$$C = \frac{dE}{dT} = 6R \quad (4.19)$$

Формули (4.18) і (4.19) носять назву *закону Дюлонга-Пті*, за прізвищами французьких вчених П. Дюлонга та А. Пті. Вони добре виконуються для більшості речовин для температур кімнатних і вище. Якщо порівняти формули (4.18) і (4.19), то можна зробити висновок:

молярна теплоємність хімічної сполуки дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів з яких складається сполука.

Цей закон добре виконується при кімнатних температурах і вище, для більшості речовин. Проте, існує ряд речовин таких як алмаз, германій, бор для яких цей закон не виконується. Більше того, для всіх існуючих речовин експериментально зафіксовано залежність теплоємності від температури. Ця залежність має вигляд:

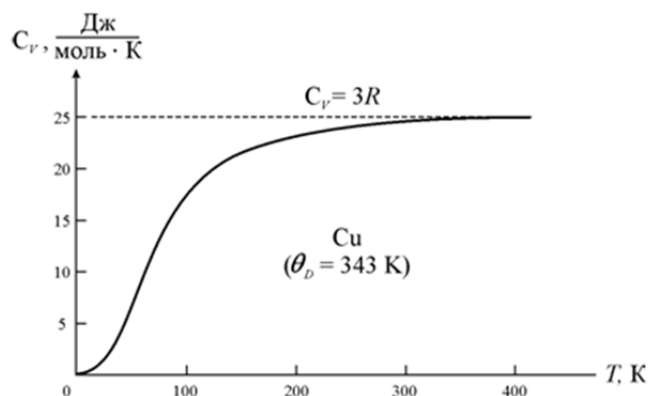


Рис. 4.30 Експериментальна залежність теплоємності твердого тіла від температури

Як видно з графіка, класична теорія добре виконується для високих температур. При чому, для більшості речовин кімнатні температури вже можна вважати високими. В області низьких температур залежність теплоємності від температури пропорційна кубу температури $C \sim T^3$.

4.13. Елементи квантової теорії теплоємності твердих тіл

Пояснити температурну залежність теплоємності можна на основі квантової механіки. Вперше це намагався зробити Ейнштейн. Він стверджував, що частинки мають дискретний спектр енергії, а не неперервний. Частинку, яка коливається біля положення рівноваги він назвав *осцилятором*. Тобто кожен атом твердого тіла можна розглядати як три осцилятори. При чому за Ейнштейном рух цих осциляторів є незалежним один від одного. Залежність теплоємності від температури в області низьких температур у Ейнштейна вийшла експоненціальна.

Більш строгу теорію запропонував П. Дебай.

Атоми твердих тіл здійснюють теплові коливання біля положення рівноваги. Внаслідок їх сильної взаємодії між собою характер цих коливань є складним.

Замість того щоб описувати індивідуальні коливання частинок, розглядають їх колективні рухи в кристалі, як в просторово-впорядкованій системі. Таке спрощення ґрунтується на тому, що внаслідок дії потужних сил зв'язку коливання, яке виникло біля однієї частинки, негайно передається сусіднім частинкам і в кристалі виникає колективний рух у формі пружної хвилі, який охоплює всі частинки кристалу. Такий колективний рух називається *нормальним коливанням решітки*. Число нормальних коливань, яке може виникнути в решітці дорівнює числу ступенів вільності частинок в кристалі, тобто $3N$. Якщо N число частинок, які утворюють кристал.

Кожне нормальне коливання несе з собою енергію та імпульс. У теорії коливань доказывается, що *енергія нормального коливання решітки дорівнює енергії осцилятора, який має масу, рівну масі атомів, що коливаються, та осцилятор коливається з частотою рівною частоті нормального коливання*. Такі осцилятори називаються *нормальними*.

Таким чином, повна енергія кристала, що складається з N атомів, які здійснюють зв'язані коливання, дорівнює енергії $3N$ незалежних нормальних лінійних гармонічних осциляторів. У цьому смислі система з N зв'язано коливаних атомів еквівалентна набору з $3N$ нормальних осциляторів. І завдання про визначення середньої енергії такої системи зводиться до більш простого завдання про визначення середньої енергії нормальних осциляторів.

Слід підкреслити, що нормальний осцилятор не має нічого спільного з реальними атомами, окрім однакової маси. Кожен осцилятор це одне з нормальних коливань решітки, в якому беруть участь всі атоми кристала, здійснюючи його з однією і тією ж частотою ω . Енергія квантового осцилятора визначається, як відомо із формули:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

де $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ - квантове число; ω - частота коливань осцилятора.

Мінімальна порція енергії, яку може поглинути чи випромінити решітка при теплових коливаннях відповідає переходу збудженого нормального коливання з даного енергетичного рівня на найближчий. Цю порцію чи квант енергії теплових коливань решітки називають *фононом*.

Можна показати, що при певній температурі, яка отримала назву *температури Дебая* T_D в твердому тілі збуджується весь спектр нормальних коливань, включаючи і коливання з максимальною частотою ω_D .

$$kT_D = \hbar\omega_{\max}, \quad T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}, \quad \omega_{\max} = \frac{kT_D}{\hbar}$$

Тому подальше підвищення температури не може викликати появу нових нормальних коливань. Дія температури у цьому випадку зводиться до збільшення ступеня збудження кожного нормального коливання, тобто до росту його середньої енергії. Температура T_D ділить шкалу на дві частини: при $T > T_D$ - область високих температур, при $T \leq T_D$ - область низьких температур.

Теплова енергія решітки складається з енергії нормальних коливань. Позначимо енергію одного нормального коливання E_1 , а кількість коливань N . Тоді енергію решітки отримаємо

помноживши енергію одного нормального коливання на їх кількість:

$$E_p = E_1 N.$$

$$\text{А теплоємність твердого тіла: } C = \frac{dE_p}{dT}.$$

Основним питанням теорії теплоємності є залежність теплоємності від температури. Розглянемо це для двох областей температур: $T \leq T_d$ - область низьких температур та $T > T_d$ - область високих температур.

а) $T \leq T_d$ - область низьких температур. Можна показати, що енергія одного нормального коливання пропорційна температурі $E_1 \sim T$; кількість нормальних коливань для даного кристалу є величина скінченна і пропорційна T^3 , тобто $N \sim T^3$.

Таким чином, в області низьких температур енергія кристалу з підвищенням температури збільшується внаслідок двох механізмів:

1) зростання середньої енергії кожного нормального коливання через підвищення ступеня його збудження;

2) зростання числа збуджених нормальних коливань решітки.

Перший механізм викликає ріст енергії, пропорціональний T , а другий - пропорціональний T^3 .

Тому в цілому з підвищенням температури енергія решітки росте пропорціонально T^4 : $E_p = E_1 \cdot N \sim T^4$.

$$\text{А теплоємність: } C = \frac{dE_p}{dT} \sim T^3$$

Формула виражає закон Дебая.

б) $T > T_d$ - область високих температур.

Як вже відмічалось, при температурі Дебая збуджуються всі нормальні коливання решітки. Подальше підвищення температури не може привести до збільшення їх числа. Тому тут зміна енергії твердого тіла відбувається тільки за рахунок підвищення ступеня збудження нормальних коливань, що приводить до збільшення їх енергії.

Тоді зміна енергії тіла з ростом температури відбувається пропорціонально до температури: $E_p \sim E_1 \sim T$.

$$\text{А теплоємність: } C = \frac{dE_p}{dT} = \text{const.}$$

Співвідношення виражає закон Дюлонга і Пті та добре співпадає з дослідом.

4.14. Теплове розширення твердих тіл та рідин

Незаперечним є той експериментальний факт, що під час нагрівання тверді тіла розширюються. Спробуємо знайти причину зміни об'єму тіла при нагріванні. Об'єм тіла зростатиме лише, коли відстані між атомами в кристалічній ґратці збільшуватимуться. Можна вважати, що нагрівання призводить до збільшення відстані між атомами. Переконаймося у цьому.

З підвищенням температури зростає енергія теплового руху атомів, а отже, збільшується й амплітуда їх коливань навколо незмінних положень рівноваги. Але саме збільшення амплітуди не може призвести до теплового розширення.

Тепер візьмемо до уваги ще сили, які діють між атомами твердого тіла і спричиняють їх коливання навколо положень рівноваги. Може ці сили є гармонічними, тобто пропорційними зміщенню атомів з положень рівноваги? Але і в цьому випадку немає причин, яка б привела до збільшення відстані між атомами, а отже, й до теплового розширення. Насправді атоми кристалічної ґратки здійснюють не гармонічні, а ангармонічні коливання. Саме внаслідок ангармонічних теплових коливань і виникає теплове розширення твердих тіл.

Нагадаємо, що на великих відстанях між частинками переважають сили притягання, а на малих – відштовхування. Внаслідок нагрівання тіла амплітуда коливань атомів збільшується і при цьому ангармонічність забезпечує зближення атомів до виникнення сил відштовхування між ними. Одночасно діють і сили притягання, але за величиною вони значно менші, ніж сили відштовхування, тому ефект відштовхування переважає. Остаточно це призводить до збільшення середньої відстані між атомами, тобто до зміни об'єму твердого тіла під час нагрівання.

Кількісно теплове розширення твердих тіл характеризується коефіцієнтами лінійного і об'ємного розширення

$$l_t = l_0(1 + \alpha\Delta t)$$

$$V_t = V_0(1 + \beta\Delta t),$$

де l_0, V_0 – відповідно початкові довжина та об'єм.

З цих рівностей одержуємо

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta t}, \quad \beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t}.$$

Отже, коефіцієнти лінійного розширення чисельно дорівнює відносній зміні довжини тіла при зміні температури на 1Н. Для твердих тіл у першому наближенні $\nu = 3\beta$.

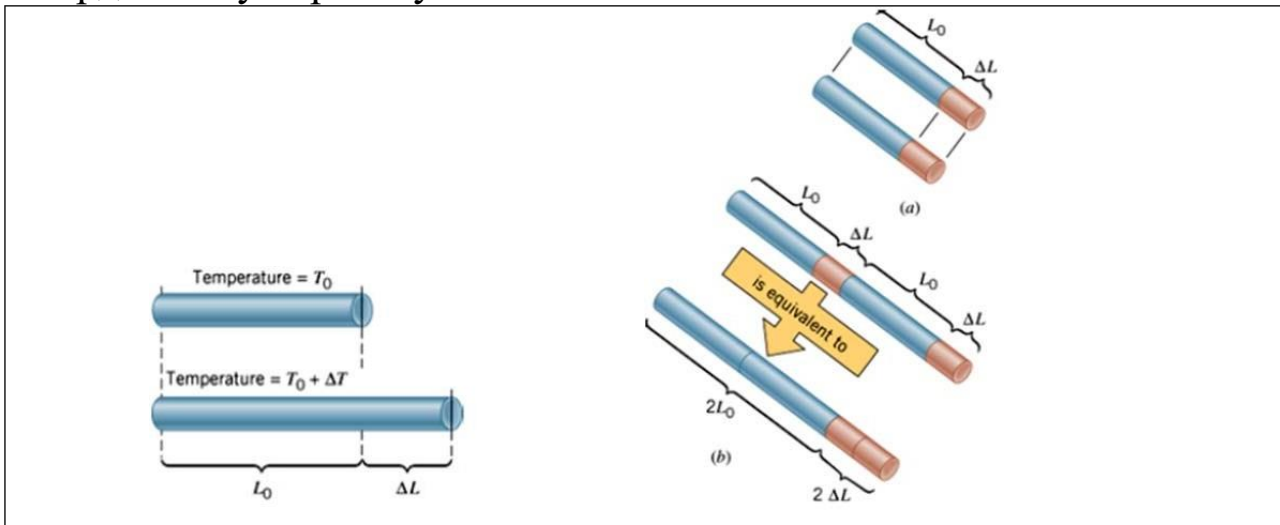


Рис. 4.31 До розуміння лінійного видовження

Коефіцієнти α і β вважаються характеристиками речовини. При низьких температурах пропорційно кубові абсолютної температури і прямують до нуля при $T \rightarrow 0$. Як бачимо, що α і β з температурою змінюються так само, як теплоємність і теплове розширення твердих тіл визначаються коливальним рухом атомів. На підставі цього *Е. Грюнайзен* вивів важливий закон: відношення коефіцієнта теплового розширення до молярної теплоємності для даної речовини – величина стала і не залежить від температури. Для більшості речовин цей закон виконується.

Зауважимо, що між тепловим розширенням твердих тіл і модулями пружної деформації існує також певний зв'язок. Очевидність такого зв'язку впливає з того, що теплове розширення за своїм характером також є деформацією, хоча механізм «теплової» деформації відмінний від пружної. Кількісне співвідношення між тепловим розширенням і пружною деформацією дає термодинаміка, і його можна записати у вигляді:

$$C_p - C_v = \beta^2 TEV$$

або для ізотропного тіла

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 TEV$$

де E – модуль Юнга, V – молярний об'єм речовини.

Записані вирази важливі ще й тим, що вони дають змогу обчислити теплоємність C_v за значенням C_p , яке визначається експериментально.

4.15. Фази і фазові перетворення. Фазові переходи першого та другого роду

Фаза – це термодинамічно рівноважний стан речовини, що фізично відрізняється від інших рівноважних станів цієї речовини. Наприклад, розглядаючи ізотерми реальних газів, справа і зверху відносно “ковпака” ми мали справу зі станами однофазної системи – газу; під “ковпаком” – область станів двофазної системи рідина + пара; зліва – знову стани однофазної системи – рідини. Можуть бути двофазні системи тверде тіло + рідина, тверде тіло + пара. Різними фазами є також різні модифікації однієї речовини, наприклад, алмаз і графіт є різними твердими фазами вуглецю, лід зустрічається у п’яти різних фазах. Перехід речовини з однієї фази в іншу називається фазовим переходом.

Фазовими переходами I роду або *перервними фазовими переходами* називають такі переходи, коли перші похідні від термодинамічного потенціалу Гіббса терплять стрибок.

$$dG = -SdT + VdP$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Тобто стрибком змінюється ентропія та об’єм.

Прикладами є переходи між агрегатними станами. Особливістю є те, що спостерігається виділення чи поглинання деякої кількості теплоти.

Для змінної кількості частинок:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dV$$

Якщо кількість частинок змінюється на 1, то хімічний потенціал можна виразити через термодинамічний потенціал Гіббса.

$$d\mu = -SdT + VdP$$

$$-S = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P ; \quad V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$

Виведемо рівняння, яке описує фазові переходи I роду. Хімічні потенціали обох фаз повинні бути рівні:

$$\mu'(T, P) = \mu''(T, P)$$

$$d\mu' = d\mu''$$

μ'

μ''
T

d

T +

$$\frac{dM'}{dP} = \frac{\frac{dM''}{dT}}{+} \frac{dM''}{dP} \quad \text{---}$$

$$\left(\frac{\mu_{M'}}{\mu_{OT}} - \frac{\mu_{OM}}{\mu_{OT}} \right) dT = \left(\frac{\mu_{M''}}{\mu_{OP}} - \frac{\mu_{OM'}}{\mu_{OP}} \right) dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu_{OM'} - \mu_{OM}}{\mu_{OT} - \mu_{OP}} = \frac{(S'' - S') T}{(V'' - V')} = \frac{\lambda}{T(V'' - V')}$$

λ – теплота переходу, T – температура фазового переходу, V', V'' – об'єми першої і другої фаз відповідно.

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V^{FF} - V^F)}} \quad (4.20)$$

(4.20) – рівняння Клапейрона - Клаузіуса.

Проаналізуємо формулу (4.20), якщо $\lambda > 0, T > 0$ і для більшості речовин $V'' > V'$, то $\frac{dT}{dP} > 0$. Тобто при збільшенні тиску температура зростає. Для окремих речовин (чавун, вісмут): $V'' < V'$, тоді $\frac{dT}{dP} < 0$, тобто точка плавлення понижується з ростом тиску.

Фазовий перехід II роду – це перехід, при якому перші похідні від термодинамічного потенціалу Гіббса неперервні, а похідні другого і вищих порядків терплять розрив. Коли ці похідні перетворюються в нескінченність, фазові переходи називаються *критичними*, а поведінка речовин – *критичними явищами*.

Прикладами є перехід феромагнетика в парамагнетик, перехід речовин в надпровідний стан. Виведемо рівняння, які описують фазові переходи II роду.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S'' - S') T}{(V'' - V')} = \frac{\Delta C_P}{\Delta \left(\frac{\mu_{OV}}{\mu_{OT}} \right) T}$$

$$\Delta C_P = \frac{dP}{dT} T \cdot \Delta \left(\frac{\mu_{OV}}{\mu_{OT}} \right)$$

$$\Delta \left(\frac{\mu_{OV}}{\mu_{OT}} \right) = \frac{1}{dT} \cdot \Delta \left(\frac{\mu_{OV}}{\mu_{OT}} \right)$$

$$\boxed{\Delta C_P = - \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \cdot T \cdot \Delta \left(\frac{\mu_{OV}}{\mu_{OT}} \right)}$$

(4.21)

(4.21) – *рівняння П. Еренфеста.*

4.16. Рідкий гелій

Гелій – єдина в природі речовина, яка перебуває у рідкому стані при температурі близькій абсолютного нуля. У рідкий стан гелій переходить при $T = 4,22 \text{ K}$ і нормальному атмосферному тиску. При температурі $2,19 \text{ K}$ і тиску пари в одному атмосфері у ньому відбувається фазовий перехід другого роду. А. Кеєз і В. Клаузіус (1932) встановили, що при цій температурі теплоємність рідкого гелію зазнає аномальної зміни (рис. 4.32). Графік температури залежності теплоємності в околі температури $2,19 \text{ K}$ нагадує грецьку букву λ («лямбда»).

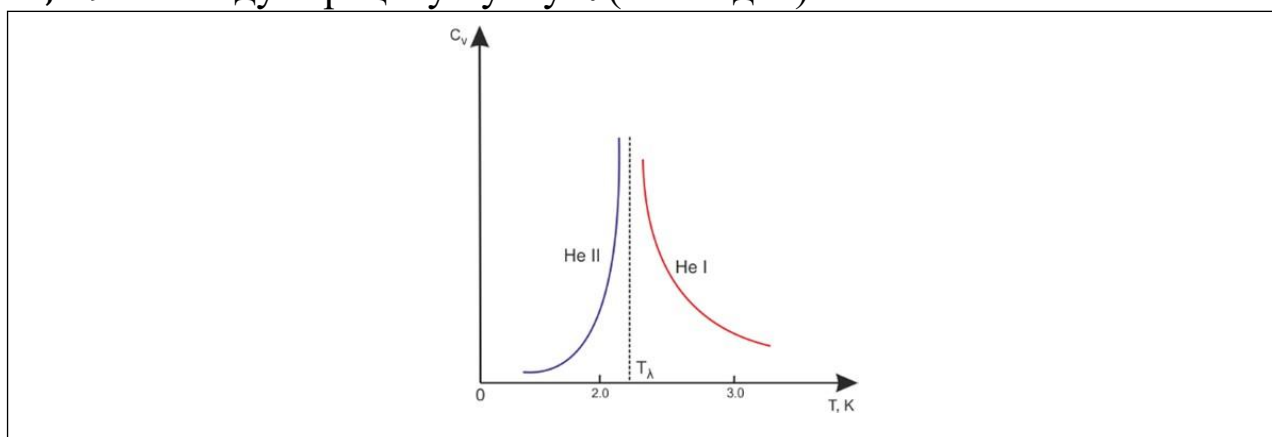


Рис. 4.32 Залежність теплоємності від температури поблизу λ переходу

Тому температуру, при якій відбувається аномальна зміна теплоємності, називають λ -точкою. λ -точка розділяє гелій на дві модифікації, які названо He I (при $T > 2,19 \text{ K}$) і He II (при $T < 2,19 \text{ K}$). Стрибок теплоємності у точці переходу є важливою рисою переходу He I і He II, яка відрізняє його від фазових переходів першого роду. Такий перехід відбувається без виділення або поглинання скритої теплоти.

Рідкий He I має властивості, що характерні для зріджених газів. Це безбарвна рідина, яка бурхливо кипить, виділяючи багато бульбашок, тоді як у рідкому He II відразу ж після зниження температури нижче λ – точки припиняється бурхливе кипіння і утворення бульбашок. Найбільш характерною особливістю рідкого He II є надплинність. У 1938 р. П. Капиця встановив, що He II під час течії крізь вузький капіляр або крізь щілини не зазнає ніякого тертя, тобто протікає без в'язкості. Якщо He I має в'язкість порядку $10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$, то при переході через λ -точку в'язкість гелію раптово зменшується приблизно в мільйон разів і стає меншою за $10^{-12} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

с. Відкрите П. Капицею явище було названо *надплинністю*, а He II – *надплинною рідиною*.

Зауважимо, що He II характеризується нульовою в'язкістю лише під час протікання через вузькі капіляри. Коли ж виміряти в'язкість He II методом коливання маятника у рідині, то виявляється, що при переході через λ -точку в'язкість He II мало відрізняється від в'язкості He I. Отже, в одному випадку He II поводить себе як надплинна рідина, а в іншому – як звичайна із скінченним значенням коефіцієнта в'язкості.

Пояснити це можна на підставі теорії двофазної моделі. Згідно з цією теорією He II є сумішшю двох складових – нормальної і надплинної. Густина рідкого гелію:

$$\rho = \rho_n + \rho_{нд},$$

де ρ_n – густина нормальної складової, властивості якої подібні до властивостей He I, $\rho_{нд}$ – густина надплинної складової. При

$$T \rightarrow 0K, \rho_n \rightarrow 0$$

і вся рідина стає надплинною, а при переході через λ -точку $\rho_{нд} \rightarrow 0$, тобто рідина буде звичайною.

Тепер можна пояснити, чому є дві в'язкості He II. Коли гелій протікає через щілини або тонкі капіляри, то тут без тертя рухається надплинна складова. Нормальна складова гелію під дією сил тертя рухається повільніше, ніж надплинна. Саме це й призводить до явища надплинності. Коли вимірювати в'язкість He II методом коливання маятника, то з'ясовується, що маятник зупиняється через тертя з нормальною складовою. Загасання коливання маятника – свідчення того, що коефіцієнт в'язкості є скінченним. Отже, у першому досліді виявляється надплинна, а в другому – нормальна складова рідкого гелію.

У рідкому гелію спостерігається ще один цікавий ефект. Якщо у рідкий He II помістити дві малі посудини (рис. 4.33), рівні He II в яких будуть різними, то з часом ця різниця рівнів зникає, хоч посудини між собою не сполучені.

Річ у тому, що на стінках посудини утворюється стінка гелію, по якій і рухається надплинна складова. Саме цей рух надплинної складової призводить до зникнення різниці рівнів.

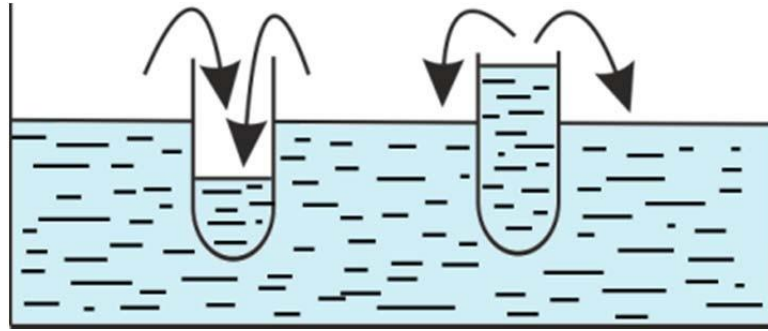


Рис. 4.33 Рух надплинної складової гелію

У 1964 р. Е. Андронікашвілі вдалося виміряти ρ_n і $\rho_{нд}$. На рис. 4.34 показано залежність $\frac{\rho_n}{\rho_{нд}}$ від температури. З рисунка видно, що при 2,19 К (λ — точка) відношення $\frac{\rho_n}{\rho_{нд}} = 1$.

Це свідчить, що He II практично складається з нормальної компоненти, тобто він подібний до звичайної рідини. При низьких температурах вміст нормальної складової незначний, тому при цих температурах у He II чітко виявляється надплинність.

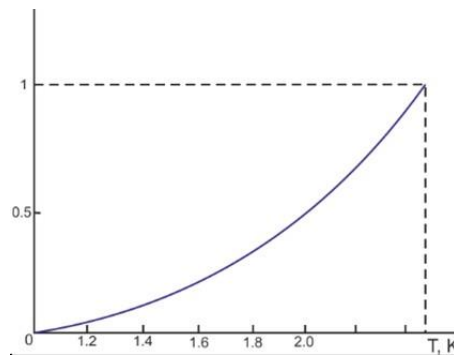


Рис. 4.34 Залежність $\frac{\rho_n}{\rho_{нд}}$ від температури

Густина нормальної складової змінюється з температурою як T^4 :

$$\rho_n = \frac{16\pi^5 T^4}{45 h^3 v^5},$$

де v — швидкість звуку, h — стала Планка.

За допомогою обчислень та експериментів показано, що явище надплинності можливе лише при малих швидкостях течії. При великих швидкостях надплинність не спостерігається. Швидкість, при яких зникає надплинність, називається **критичною**. Зникнення

надплинності при швидкостях, більших за критичну, пояснюється появою тертя між нормальною та надплинною складовими He II. Це тертя зумовлене вихровими рухами в рідкому гелію. У таких випадках кажуть, що в рідкому гелію виникають вихрові нитки.

Критична швидкість практично не залежить від температури і значно залежить від радіуса капіляра. Її значення дорівнює:

$$v_{кр} = \frac{h}{m\gamma} \ln \frac{r}{a},$$

де m – маса атома гелію, r – радіус капіляра, a – товщина вихрової нитки, яка приблизно дорівнює міжатомній відстані.

Надплинний He II характеризується ще одним явищем. Обчислення показують, що в ньому можуть поширюватися дві звукові хвилі, швидкості яких є різними. Одна з хвиль – звичайна звукова хвиля, яка пов'язана з коливаннями густини. А друга пов'язана ось з чим. У надплинній рідині можливі коливання, в якому беруть участь як нормальна, так і надплинна складові, і рухаються вони назустріч одна одній. Причому сумарний потік рідини відсутній.

Рух такого типу, при якому нормальна і надплинна складові коливаються одна відносно другої, називається «другим» звуком. Швидкість «другого» звуку істотно залежить від температури і подається у вигляді:

$$v_2 = S \sqrt{\frac{\Gamma_{рнд}}{C_{рн}}},$$

де S – ентропія одиниці об'єму рідини, C – теплоємність (для рідкого He II $C_p \approx C_v$).

He II відрізняється від звичайних рідин тим, що під час його витікання з посудини змінюється температура: всередині посудини, з якої витікає гелій, вона підвищується, а температура самого гелію знижується. Це явище називається *механокалоричним ефектом*.

Зворотний ефект називається *термомеханічним* або «*фонтан-ефектом*». Суть його полягає ось у чому. Посудину заповнюють дрібним порошком (наприклад, наждачним) і поміщають у другу посудину з рідким гелієм II (рис. 4.35). Оскільки у посудині є порошок, тут утворюються щілини і пори, крізь які може протікати гелій. Посудину з порошком нагрівають (освітлюють). Під час нагрівання з верхнього кінця посудини б'є фонтан. Цей своєрідний гелієвий насос може піднімати рідину на висоту до 30 см. Отже, термомеханічний ефект дещо нагадує явище осмосу, причому

щілини, пори, капіляри відіграють роль напівпроникної перегородки.

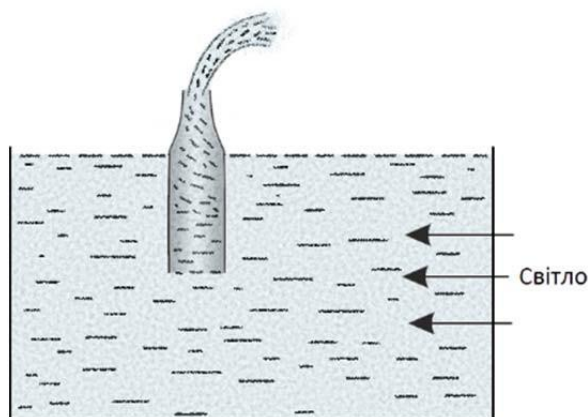


Рис. 4.35 Фонтан – ефект

Не II характеризується надзвичайно високою теплопровідністю. Його теплопровідність у мільйони разів вища за теплопровідність Не I і в 200 разів перевищує теплопровідність міді при кімнатній температурі. А мідь, як відомо, – надзвичайно добрий провідник теплоти.

Для Не II коефіцієнт теплопровідності λ у звичайному розумінні не має змісту. Його значення залежить від градієнта температури і від геометрії посудини, у якій вимірюють теплопровідність. Численними дослідженнями і теоретичними обчисленнями доведено, що у Не II теплопровідність має конвекційний характер. Саме це спричинює швидке вирівнювання температури, а тому в рідкому гелію неможливо підтримувати сталу різницю температур.

4.17. Діаграма рівноваги. Потрійна точка

Фазова рівновага – це одночасне існування термодинамічно рівноважних фаз у багатофазній системі (рідина + насичена пара, вода + лід при температурі плавлення, нормальна + надпровідна фази металу в зовнішньому магнітному полі і т. д.). При певних умовах різні фази однієї речовини можуть бути в рівновазі між собою; рівновага двох фаз можлива лише в певній області температур і тисків.

Для прикладу, при певних умовах тверде тіло і рідина можуть знаходитися в рівновазі. Таку рівновагу можна експериментально створити в калориметрі, коли у воду при 0 Н помістити шматки льоду при 0 Н . Маса води і льоду не будуть змінюватися з часом.

Залежність температури плавлення або кристалізації від тиску виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. На основі цього рівняння динамічну рівновагу при фазових переходах першого роду можна графічно подати у координатах тиск-температура, тобто у вигляді кривих із залежністю $P = f(T)$.

Графічне зображення рівноважних станів однокомпонентної речовини при різних значеннях термодинамічних параметрів (тиск, температура, молярний об'єм) складає *фазову діаграму*, або *діаграму стану*. Найчастіше на практиці використовують $P - T$ діаграму, за якою можна визначити фазу, в якій перебуває речовина, знаючи тиск та температуру.

Нарисуємо діаграму рівноваги для рідини і твердого тіла.

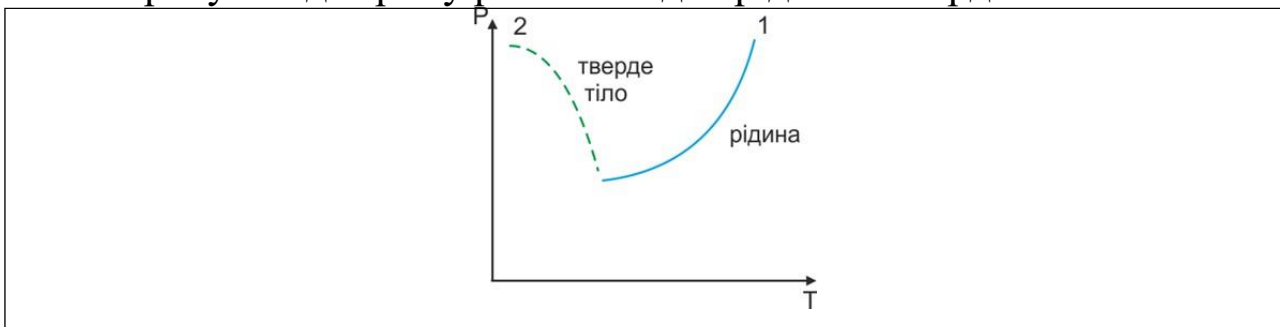


Рис. 4.36 Діаграма рівноваги рідини та твердого тіла. $1 \frac{dT}{dP} > 0$; $2 \frac{dT}{dP} < 0$

На самій кривій фази перебувають в рівновазі. Виявляється, що аналогічно можна описати рівновагу «рідина – насичена пара» – це теж фазовий перехід I роду. Зобразимо на одній діаграмі два стани рівноваги: тверде тіло і рідина та рідини і пари. Виберемо випадок для більшості речовин, коли $\frac{dT}{dP} > 0$.

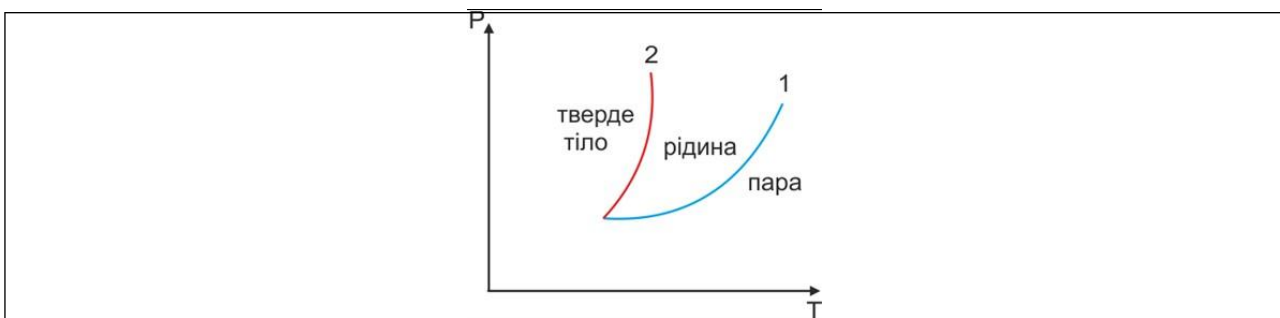
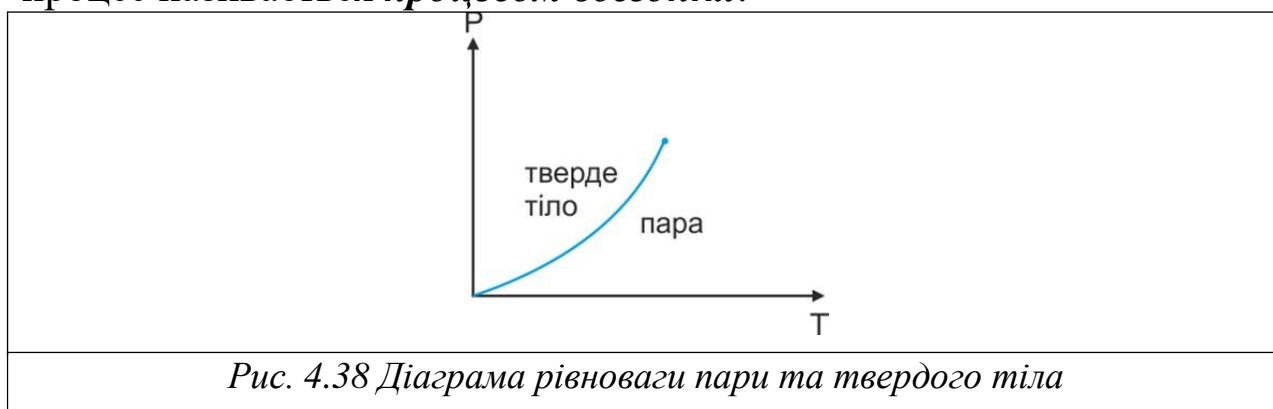


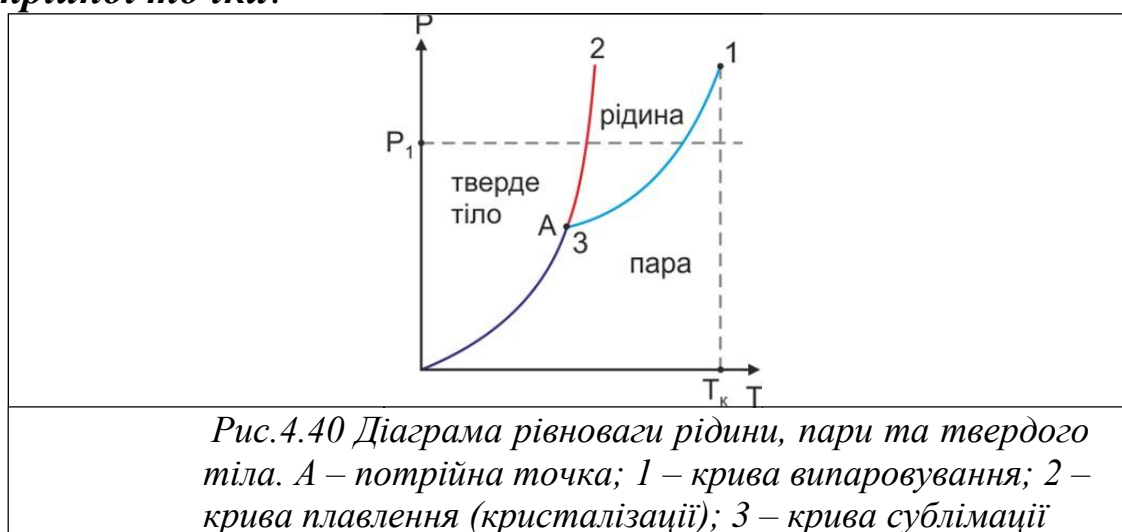
Рис. 4.37 Діаграма рівноваги рідини, пари та твердого тіла. 1 – крива випаровування; 2 – крива плавлення

Виявляється, що тверде тіло може кристалізуватися із пари. Процес росту твердих тіл із пари називається **сублімацією** і навпаки, тверді тіла випаровуються не перетворюючись в рідину, процес називається **процесом возгонки**.



У випадку коли кристали утворюються прямо з парів, а не з рідини, вони бувають особливо правильні. Прикладом цього є утворення інею і сніжинок з водяних парів повітря.

Рівновазі двох фаз відповідає крива, а якщо спостерігається рівновага трьох фаз, то їй відповідає точка, яка носить назву **потрійної точки**.



Для більшості речовин атмосферний тиск більший за тиск в потрійній точці, як наприклад P_1 на рисунку.

Існують речовини як, наприклад, тверда вуглекислота для яких атмосферний тиск нижчий за тиск в потрійній точці.

Крива 3 має початок в ОК і кінець в потрійній точці. Крива 2 має початок в потрійній точці, а кінця не має. Крива 1 має початок в потрійній точці, а кінець в критичній точці.

Значення температури та тиску потрійних точок деяких речовин приведено в таблиці.

Таблиця 4.2.

Потрійні точки деяких речовин

№	Речовина	T, К	P, Па
1	азот	63,136	$12,4 \cdot 10^3$
2	аргон	83,78	$6,8 \cdot 10^4$
3	аміак	195,4	$5,6 \cdot 10^3$
4	вуглекислота	216,5	$5,1 \cdot 10^5$
5	вода	273,16	609
6	ефір	152,9	$8,5 \cdot 10^1$

Приведена діаграма є простою та типовою для звичайних речовин. Порівняно прості фазові діаграми є лише у речовин, які не зазнають ніяких перетворень у твердому чи рідкому станах. Якщо ж у речовині відбуваються поліморфні перетворення, то її фазова діаграма значно ускладнюється. У такій речовині число фаз, які можуть існувати при різних тисках і температурах, більше трьох та потрійних точок буде більше ніж одна. У кожній із потрійних точок збігатимуться лише три криві рівноваги, тобто знаходяться в рівновазі три фази, які межують одна з одною. Наприклад, фазова діаграма сірки:

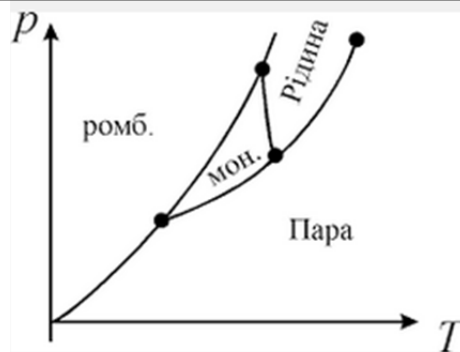


Рис. 4.41 Фазова діаграма сірки

Сірка може існувати у двох кристалічних модифікаціях – моноклінній та ромбічній; діаграма має три потрійних точки.

Складною фазовою діаграмою характеризується гелій. Область існування рідкого гелію досягає температури 0К.

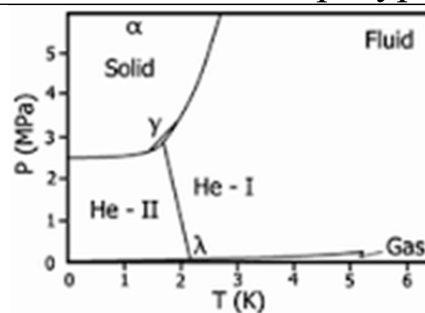


Рис. 4.42 Складна фазова діаграма гелію

На діаграмі немає лінії рівноваги між твердим та газоподібним гелієм. Це означає, що твердий гелій ніколи не може бути в рівновазі зі своєю парою.

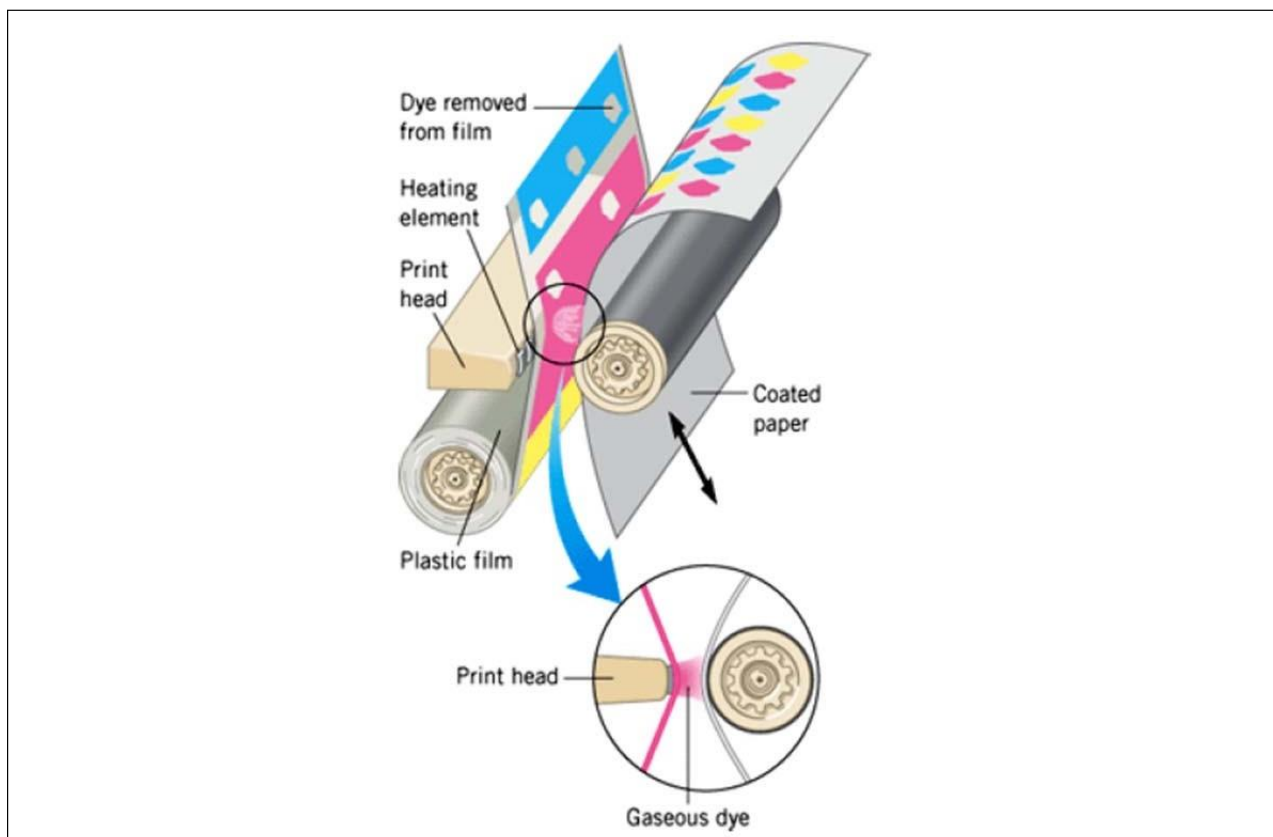


Рис. 4.39 Сублімаційний друк. Пластикову плівку проходить перед друкувальною голівкою, тепло від нагрівального елемента викликає один з трьох пігментів чи барвників на плівці сублімувати з твердого стану в газоподібний. Газоподібний барвник абсорбує на папері з покриттям у вигляді точки кольору. Розмір точок на папері перебільшений для ясності

При випаровуванні чи сублімації тіло залишають молекули, що мають достатньо великий запас кінетичної енергії для перемагання сил притягання між молекулами. Тому тіло охолоджується. Кількість теплоти, необхідна для переведення одиниці маси речовини з рідкого стану в газоподібний при тій же температурі, називається **питомою теплотою пароутворення**:

$$r = \frac{Q}{m}, \quad (4.22)$$

$[r] = \text{Дж/кг}$. При конденсації та ж кількість теплоти виділяється, рідина нагрівається.

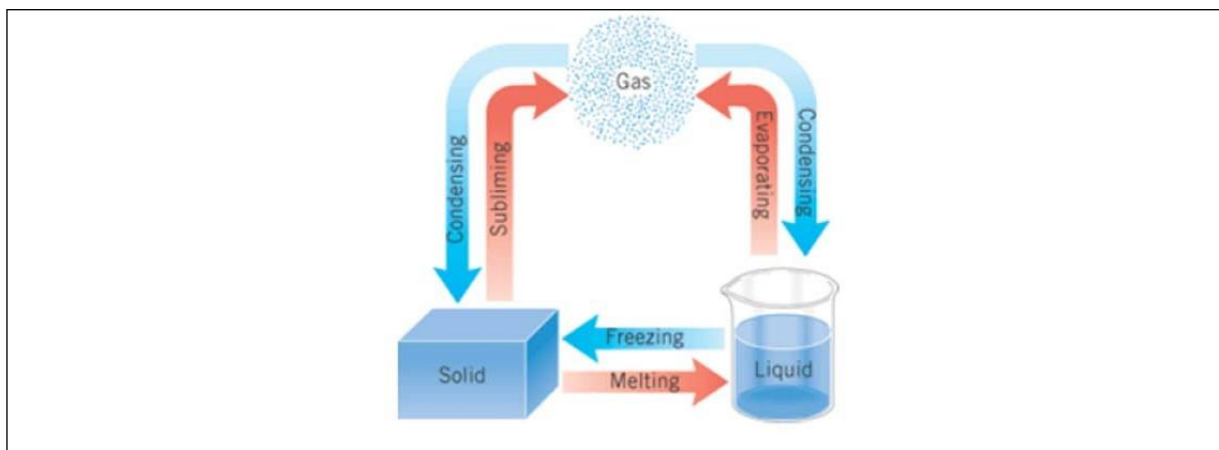


Рис. 4.43 Три знайомі фази матерії – тверде тіло, рідина і газ та фазові зміни, які можуть відбутися між будь-якими двома з них

Якщо у процесі випаровування кількість молекул, які покинули рідину, рівна кількості молекул, що конденсувалися, то кажуть, що між рідиною та її паром наступила *динамічна рівновага*. Пара, що знаходиться в рівновазі зі своєю рідиною, називається *насиченою*. Насичена пара при даній температурі має максимальну густину і тиск. Із збільшенням температури тиск насиченої пари зростає,

$$\frac{dp}{dT} > 0.$$

У зв'язку з цим температура кипіння зростає із збільшенням тиску, бо при кипінні тиск насиченої пари рівний зовнішньому тиску.

Тверді кристалічні тіла плавляться при постійній температурі. Теплота, що підводиться ззовні, йде на розривання зв'язків між атомами (іонами). Кількість теплоти, необхідна для плавлення одиниці маси речовини, називається питомою теплотою плавлення:

$$\lambda = \frac{Q}{m}. \quad (4.23)$$

Температура плавлення залежить від тиску. Для більшості речовин температура плавлення збільшується з ростом тиску, тобто $dp/dT > 0$, а для льоду, чавуну, вісмуту і сурми – навпаки.

Процес кристалізації – зворотний до процесу плавлення. Для кристалізації необхідно охолодити рідину до температури плавлення (до стану (p, T) , що відповідає рівновазі між твердою і рідкою фазою). При кристалізації виділяється та ж кількість теплоти, що була затрачена на плавлення.

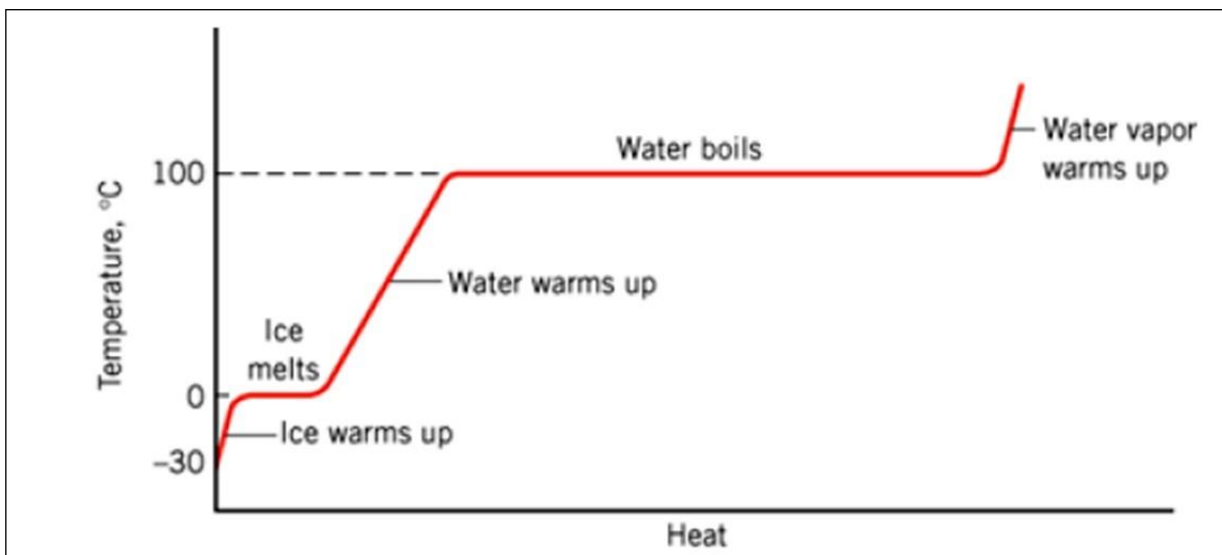


Рис. 4.44 Графік, який показує шлях зміни температури води при додаванні теплоти, починаючи з льоду при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нормальному атмосферному тиску

Фізика аерозольних балончиків.

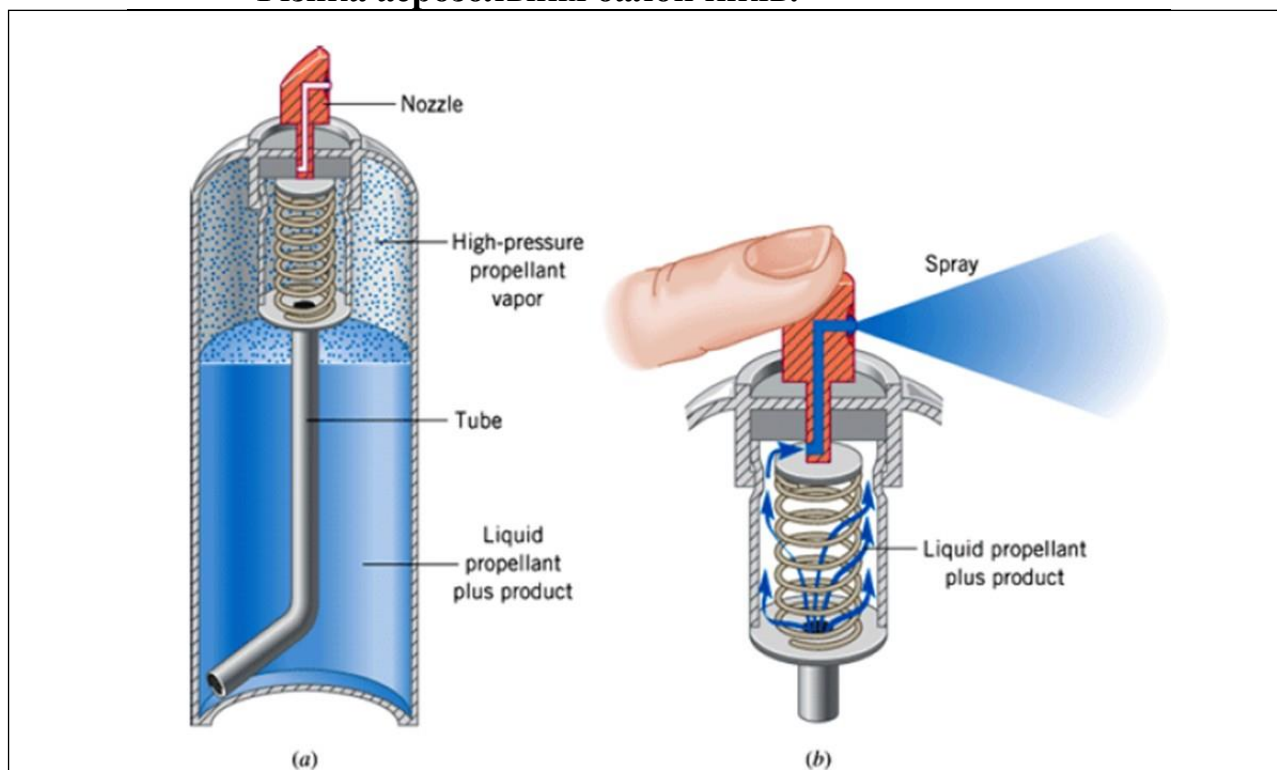


Рис. 4.45 (а) замкнутий балончик, що містить рідину і пару в рівновазі.
(б) відкритий спрей

**Вчимо фізику англійською.
Вчимо англійську з фізикою!**



Example 17

Ice-Cold Lemonade

Ice at 0 °C is placed in a Styrofoam cup containing 0.32 kg of lemonade at 27 °C. The specific heat capacity of lemonade is virtually the same as that of water; that is, $c=4186 \text{ J/(kg } ^\circ\text{C)}$. After the ice and lemonade reach an equilibrium temperature, some ice still remains. The latent heat of fusion for water is $L_f = 3,35 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$. Assume that the mass of the cup is so small that it absorbs a negligible amount of heat, and ignore any heat lost to the surroundings. Determine the mass of ice that has melted.

Reasoning

According to the principle of energy conservation, the heat gained by the melting ice equals the heat lost by the cooling lemonade. According to Equation 4.23, the heat gained by the melting ice is $Q = mL_f$, where m is the mass of the melted ice, and L_f is the latent heat of fusion for water. The heat lost by the lemonade is given by $Q = cm\Delta T$, where ΔT is the higher temperature of 27 °C minus the lower equilibrium temperature. The equilibrium temperature is 0 °C, because there is some ice remaining, and ice is in equilibrium with liquid water when the temperature is 0 °C.

Solution

$$(mL_f)_{\text{ice}} = (cm\Delta T)_{\text{lemonade}}$$

The mass m_{ice} of ice that has melted is

$$m_{\text{ice}} = \frac{(cm\Delta T)_{\text{lemonade}}}{L_f} = \frac{4186 \cdot 0,32 \cdot (27 - 0)}{3,35 \cdot 10^5} = 0,11 \text{ kg}$$



Зміна густини речовин при плавленні. При плавленні густина більшості речовин зменшується. Наступний досвід служить ілюстрацією цього положення. Кинемо в розплавлений парафін шматочок твердого парафіну. Він потоне. Значить, щільність розплавленого парафіну менше щільності твердого парафіну. Парафін при плавленні збільшує свій об'єм. Так само поведуться і багато інших речовин. Це явище показує, що при правильному упорядкованому розташуванні молекул в кристалі об'єм, який займають частинки, є меншим, ніж при безладному їх розташуванні в рідині. Це легко зрозуміти. Дійсно, укладаючи апельсини в ящик правильними рядами, можна

укласти їх так, що вони займуть менше місця, ніж безладно насипані апельсини.

Однак з цього загального правила є кілька винятків, з яких найважливіший - вода. Лід, як відомо, плаває у воді; його густина помітно менше за густину води. Ця обставина відіграє велику роль у природі.

Шар льоду на поверхні води, покритий зверху снігом, що погано проводять тепло, чудово захищає воду, яка знаходиться під ним, від охолодження. Таким чином, водойми не промерзають до дна, і це рятує від загибелі риб, що живуть у них.

Розширення води при замерзанні є однією з причин і іншого, важливого в житті Землі явища – руйнування гірських порід. Уявимо собі, що в тріщину каменю попала вода. Під час морозу спочатку замерзає верхній шар; при цьому глибші шари будуть «замкнуті». Коли ж і ці шари почнуть замерзати, то вони, збільшуючись при цьому в об'ємі, будуть розширювати тріщину. Зрештою це приведе до руйнування каменю.

Наллємо воду в пляшку до самого горлечка і виставимо пляшку на мороз. Вода замерзне і розшириться. Крижана пробка в шийці пляшки перешкоджає вільному виходу льоду, який розширюється, і пляшка буде розірвана тиском льоду. Подібний дослід вдається навіть з чавунною товстостінною пляшкою.

Чим же пояснюється зазначена особливість води? Чому у води збільшення потенціальної енергії взаємодії молекул пов'язано не зі збільшенням об'єму, як у інших речовин, а зі зменшенням? Це пояснюється особливою структурою кристалічної решітки льоду. Звернемося до рис. 4.29, що показує внутрішню структуру кристалів льоду, Видно, що в кристалі льоду молекули розташовані дуже нерівномірно: в одних місцях молекули зближені, зате в інших місцях є великі пустоти між шарами. При переході від кристалічного стану до рідкого розташування молекул змінюється і робиться більш рівномірним; при цьому відстань між молекулами, які в кристалі розташовані близько одна до одної, збільшується, а відстань між віддаленими молекулами зменшується. Потенціальна енергія взаємодії перших збільшується, а других - зменшується. Але збільшення потенціальної енергії близьких

молекул є більшим за зменшення потенціальної енергії віддалених молекул. У кінцевому рахунку внутрішня енергія води все ж таки більша за внутрішню енергію льоду, з якого вона утворилася.

Вчимо фізику англійською.

Вчимо англійську з фізикою!



Example 18

Getting Ready for a Party

A 7.00-kg glass bowl ($c = 840 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$) contains 16.0 kg of punch at $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Two-and-a-half kilograms of ice ($c = 2.00 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$) are added to the punch. The ice has an initial temperature of $-20.0 \text{ }^\circ\text{C}$, having been kept in a very cold freezer. The punch may be treated as if it were water ($c = 4186 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$), and it may be assumed that there is no heat flow between the punch bowl and the external environment. The latent heat of fusion for water is $3.35 \times 10^5 \text{ J}/\text{kg}$. When thermal equilibrium is reached, all the ice has melted, and the final temperature of the mixture is above $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Determine this temperature.

Reasoning

The final temperature can be found by using the conservation of energy principle: the heat gained is equal to the heat lost.

Heat is gained (a) by the ice in warming up to the melting point, (b) by the ice in changing phase from a solid to a liquid, and (c) by the liquid that results from the ice warming up to the final temperature; heat is lost (d) by the punch and (e) by the bowl in cooling down. The heat gained or lost by each component in changing temperature can be determined from the relation

$Q = cm\Delta T$, where ΔT is the higher temperature minus the lower temperature. The heat gained when water changes phase from a solid to a liquid at $0 \text{ }^\circ\text{C}$ is $Q = mL_F$ where m is the mass of water and L_F is the latent heat of fusion.

Solution

The heat gained or lost by each component is listed as follows:

(a) Heat gained when ice warms to $0.0 \text{ }^\circ\text{C} =$
 $= 2.5 \text{ kg} \cdot 2 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) \cdot (0 - 20)^\circ\text{C}$

(b) Heat gained when ice melts at $0 \text{ }^\circ\text{C} =$
 $= 2.5 \text{ kg} \cdot 3.35 \cdot 10^5 \text{ J}/(\text{kg}$

- (c) Heat gained when melted ice (liquid) warms to temperature T
 $=$
 $= 2,5 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) \cdot (T - 0)^\circ\text{C}$
 (d) Heat lost when punch cools to temperature $T =$
 $= 16 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) \cdot (25 - T)^\circ\text{C}$
 (e) Heat lost when bowl cools to temperature $T =$
 $= 7 \text{ kg} \cdot 840 \text{ J}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) \cdot (25 - T)^\circ\text{C}$

Setting the heat gained equal to the heat lost gives: (a) + (b) + (c) = (d) + (e)

Heat gained = Heat lost

This equation can be solved to show that $T = 11^\circ\text{C}$.



!!! Перевір своє розуміння

Check Your Understanding 9

When ice cubes are used to cool a drink, both their mass and temperature are important in how effective they are. The table below lists several possibilities for the mass and temperature of the ice cubes used to cool a particular drink. Rank the possibilities in descending order (best first), according to their cooling effectiveness.

	Mass of ice cubes	Temperature of ice cubes
a	m	-6.0°C
b	$\frac{1}{2}m$	-12°C
c	$2m$	-3.0°C

Запитання для повторення

1. Чим відрізняється молекулярна будова рідини, кристалічного та аморфного тіл?
2. Які особливості структури твердих тіл?
3. Що таке примітивна комірка?
4. Скільки існує типів кристалічних систем?
5. Які порядки осей обертання є можливими у кристалічній решітці?
6. Що таке щільне пакування, близький та далекий порядок?
7. Чим пояснюється теплове розширення твердих тіл?
8. Сформулюйте закон Дюлонга і Пті. Які труднощі виникають у класичної теорії при застосуванні до металів?
9. У чому полягає основна ідея квантової теорії теплоємності твердих тіл?
10. Розкажіть про фазові перетворення речовини.

11. Що таке фонон? Температура Дебая?
12. На які групи поділяються кристали за характером сил зв'язку?
13. Охарактеризуйте іонні кристали. Наведіть приклад.
14. Охарактеризуйте ковалентні кристали. Наведіть приклад.
15. Охарактеризуйте металічні кристали. Наведіть приклад.
16. Охарактеризуйте молекулярні кристали. Наведіть приклад.
17. Охарактеризуйте кристали з водневими зв'язками. Наведіть приклад.
18. Які особливості рідкого гелію?
19. Що таке фазова діаграма? Наведіть приклади.

Додатки

Додаток 1

Префікси *SI* для утворення десяткових кратних і частинних одиниць

Префікс	Символ	Множник	Префікс	Символ	Множник
йота	<i>Y</i>	10^{24}	деци	<i>d</i>	10^{-1}
зета	<i>Z</i>	10^{21}	санти	<i>c</i>	10^{-2}
екса	<i>E</i>	10^{18}	мілі	<i>m</i>	10^{-3}
пета	<i>P</i>	10^{15}	мікро	μ	10^{-6}
тера	<i>T</i>	10^{12}	нано	<i>n</i>	10^{-9}
гіга	<i>G</i>	10^9	піко	<i>p</i>	10^{-12}
мега	<i>M</i>	10^6	фемто	<i>f</i>	10^{-15}
кіло	<i>k</i>	10^3	атто	<i>a</i>	10^{-18}
гекто	<i>h</i>	10^2	зепто	<i>z</i>	10^{-21}
дека	<i>da</i>	10^1	йокто	<i>y</i>	10^{-24}

Додаток 2

Основні фізичні величини

1. Число **Авогадро** – кількість молекул в 1 молі речовини:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

2. Число **Лошмідта** – число молекул в 1 см³ повітря при нормальних умовах:

$$n_o = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

3. **Універсальна** газова стала:

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$$

4. Стала **Больцмана**:

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

5. **Нормальні умови**:

$$V_0 = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$P_0 = 10^5 \text{ Па}$$

$$T_0 = 273 \text{ К}$$

6. **1 нормальна атмосфера** (ат) = 760 мм рт. ст. = $1,013 \cdot 10^5$ Па

7. **1 мм рт. ст.** = 0,001316 ат = 133,3 Па

$$1 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} = 735,6 \text{ мм рт. ст.} = 9,80665 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Густина

а) гази (при н. у.)

повітря – 1,293

вуглекислий газ – $1,977 \frac{г}{л}$

кисень – 1,429

водень – 0,08988

б) рідини

Бензол $0,88 \frac{г}{см^3}$

Гас 0,80

Спирт 0,79

Ртуть 13,6

Ефір (20°C) 0,714

Гліцерин 1,21

Вода морська 1,03

в) тверді тіла

Вольфрам $19,0 \frac{г}{см^3}$

Залізо (сталь) 7,8

Мідь 8,9

Натрій хлористий 2,7

Свинець 11,3

Лід 0,92

Дуб 0,7

Сосна 0,5

Бамбук 0,4

Додаток 4

В'язкістьПовітря при 0 °С $1,8 \cdot 10^{-4}$ Кисень при 0 °С $1,92 \cdot 10^{-4}$

Гліцерин 3,5

Вода при 15 °С 0,011

Додаток 5

Поверхневий натягВода (20 °С) $72,75 \frac{мН}{м}$ Гліцерин $63 \frac{мН}{м}$ Мильний розчин $40 \frac{мН}{м}$ Ртуть $472 \frac{мН}{м}$ Спирт $22,0 \frac{мН}{м}$

Ефективні діаметри молекул і атомів

$H_2 - 2,3 \cdot 10^{-8}$ см
 $O_2 - 2,9 \cdot 10^{-8}$ см
 $N_2 - 3,1 \cdot 10^{-8}$ см
 $H_2O - 2,6 \cdot 10^{-8}$ см
 $He - 1,9 \cdot 10^{-8}$ см

Теплоємність

а) гази ($10^3 \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$)

	C_p	C_V	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$
Повітря	1,02	0,729	1,40
Водяна пара (при 760 мм рт. ст.)	1,820	1,38	1,32
Арг	0,53	0,32	1,67
N_2	1,04	0,74	1,41
O_2	0,913	0,649	1,40
CO_2	0,848	0,654	1,30

б) рідини ($10^3 \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$)

Спирт 2,4

Вода 4,19

в) тверді тіла ($10^3 \frac{\text{дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$)

Алюміній 0,88

Мідь 0,4

Залізо (сталь) 0,46

Свинець 0,1

Лід 2,1

Сталі Ван-дер-Ваальса

Речовина	$a, \frac{\text{дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кмоль}}$	$b, \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}^3}$
N ₂	$1,35 \cdot 10^5$	0,039
Ar	$1,3 \cdot 10^5$	0,03
H ₂ O	$5,47 \cdot 10^5$	0,03
CO ₂	$3,6 \cdot 10^5$	0,043
O ₂	$1,35 \cdot 10^5$	0,032
H ₂	$0,24 \cdot 10^5$	0,026

Критичні значення температури та тиску

Речовина	T_K, K	$p_K, 10^6 \text{ Па}$
Азот	126	3,4
Аргон	151	4,87
Бензол	562	4,8
Водень	33	1,3
Водяна пара	647	22,0
Гелій	52	0,23
Кисень	154	5,07
Вуглекислий газ	304	7,4
Ксенон	290	5,9

**Тиск P і густина насиченої водяної пари за
різної температури**

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$
0	611	4,85	18	2062	15,39	36	5941	41,8
1	656	5,20	19	2196	16,32	37	6276	44,0
2	705	5,57	20	2337	17,32	38	6625	46,3
3	757	5,95	21	2486	18,35	39	6991	48,7
4	813	6,37	22	2642	19,44	40	7376	51,2
5	872	6,80	23	2809	20,60	45	9583	65,4
6	935	7,27	24	2984	21,81	50	12 333	83,2
7	1005	7,70	25	3168	23,07	55	15 732	104,3
8	1072	8,28	26	3361	24,40	60	19 915	130,5
9	1148	8,83	27	3565	25,79	65	24 998	161
10	1227	9,41	28	3780	27,26	70	31 158	198,4
11	1312	10,02	29	4005	28,7	75	38 543	242
12	1401	10,67	30	4242	30,3	80	47 302	293
13	1497	11,36	31	4493	32,1	85	57 808	354
14	1597	12,08	32	4754	33,9	90	70 100	424
15	1704	12,84	33	5030	35,7	95	84 513	506
16	1817	13,65	34	5320	37,6	100	101 325	598
17	1937	14,50	35	5624	39,6	—	—	—

Питома теплота плавлення
(за нормального атмосферного тиску)

<i>Речовина</i>	<i>λ, кДж/кг</i>	<i>Речовина</i>	<i>λ, кДж/кг</i>
Алюміній	393	Срібло	87
Лід	332	Сталь	84
Залізо	270	Золото	67
Мідь	213	Водень	59
Парафін	150	Кисень	14
Спирт	105	Ртуть	12

Питома теплота пароутворення
(за температури кипіння й нормального атмосферного тиску)

<i>Речовина</i>	<i>L, МДж/кг</i>	<i>Речовина</i>	<i>L, МДж/кг</i>
Вода	2,3	Ефір	0,4
Аміак	1,4	Ртуть	0,3
Спирт	0,9	Повітря	0,2

Температура кипіння
(за нормального атмосферного тиску)

<i>Речовина</i>	<i>Температура кипіння, °С</i>	<i>Речовина</i>	<i>Температура кипіння, °С</i>
Водень	- 253	Гліцерин	290
Кисень	- 183	Олія	310
Ефір	35	Ртуть	357
Спирт	78	Свинець	1740
Молоко	100	Мідь	2567
Вода	100	Залізо	2750

Термінологічний покажчик

- Абсолютний нуль температури 20
Адіабата 133
Адсорбція 187
Атом 10
Атомна одиниця маси 11
Вакуум 79
Вектор трансляції 193
Вільна енергія 153
Вічний двигун першого роду 116
- - другого роду
Внутрішня енергія ідеального газу 37, 153
- - реального газу 97
Газ ідеальний 27
- Реальний 87
Гратка 193
- Граве 195
Дальній порядок 192
Дифузія 68
Дослід Джоуля і Томсона 99
- Перрена 58
- Штерна 57
Дроселювання газу 99
Ентальпія 154
Ентропія 140
Ефект Джоуля-Томсона 99
Ефективний діаметр молекули 66, 97
Закон Авогадро 14
- Бойля-Маріотта 27
- Гей-Люссака 28
- Генрі 183
- Шарля 28
- Вант-Гоффа 185
- Дальтона 33
- Дюлонга і Пті 205
- Жюрена 175
- Ньютона 71
- Рауля 180
- Фіка 68
- Фур'є 74
Зв'язок іонний 196
- Ковалентний 197
- Металічний 198
- ван-дер-ваальсовий 200
- водневий 202
Змочування 172
Ізотерма ідеального газу 27, 131
- реального газу 89
Імовірність 38
-, густина 39
-, нормування 39
-, незалежних подій 38
Калорія 112
Капіляри 173
Капілярні явища 175
Карно цикл 134
- теорема перша 137
- теорема друга 138
Кількість речовини 12
Кількість теплоти 109
- зіткнень 65
Коефіцієнт дифузії 70
- в'язкості 73
- теплопровідності 76
- корисної дії циклу 138
- - - Карно 138
- поверхневого натягу 170
Крайовий кут 171
Крива інверсії 103
- Випаровування 218
- Плавлення 218
- сублимації 219
Кристаліграфічні системи 194
Критичний стан 90
Меніск 174
Метод статистичний 7
- термодинамічний 8
- характеристичних функцій 149
Молекула 11
Молярна маса 13
Моль 12
Надлипливість 214
Незмочування 173
Необоротний процес 108
Нерівність Клаузіуса
Осмос 184

- Основне рівняння МКТ 31
 Пара насичена 222
 Параметри критичні 93
 Парціальний тиск 33
 Перегріта рідина 92
 Переносу явища 67
 Питома теплота пароутворення 221
 Потрійна точка 219
 Поверхневий натяг 169
 Поверхнево-активні речовини 186
 Показник адіабати 133
 - політропи 133
 Правило важеля 94
 Принцип перший термодинаміки 115
 - другий термодинаміки 138, 139
 - третій термодинаміки 148
 Процес ізотермічний 27
 - ізобарний 28
 - ізохорний 28
 - адіабатний 133
 - оборотний 108
 - необоротний 108
 - політропний 133
 - рівноважний 108
 Рівняння Ван-дер-Ваальса 89
 - Еренфеста 212
 - Крапейрона-Клаузіуса 212
 - Майєра 123
 - Максвелла 155
 - Менделєєва-Клапейрона 30
 - Дебая 208
 - Пуассона 133
 Розподіл Больцмана 53
 - Гаусса 41
 - Максвелла 44
 Розчини ідеальні 179
 Середній шлях вільного пробігу молекул 66
 Сфера молекулярної дії 167, 178
 Температура 16
 - Дебая 207
 - фазового переходу 211
 Теорема Нернста 148
 Термодинамічний потенціал Гіббса 154
 Теплота фазового переходу 211
 Теплоємність питома 111, 121
 - молярна 122
 - - за сталого об'єму 122
 - - за сталого тиску 122
 Термометри 22, 23
 Тиск Лапласа 171
 Фаза 108, 211
 Фазові переходи першого роду 211
 - - другого роду 212
 Фазова рівновага 217
 Флуктуації 39
 Фонони 207
 Фонтан ефект 217
 Функція розподілу Максвелла 45
 Хімічний потенціал 155
 Цикл 134
 Число
 - Лошмідта 32
 - ступенів вільності 36
 Швидкість молекул відносна 49
 - - найбільш імовірна 47
 - - середня квадратична 47
 - - середня арифметична 48
 Шкала температур 21
 - Ідеальна газова 22
 - Міжнародна практична 23

Література

1. Бушок Г.Ф. Курс фізики: Навч. посібник у 2 кн. / Г.Ф. Бушок, В.В. Левандовський, Г.Ф. Півень. К.: Либідь, 1997. 271 с.
2. Головіна Н.А. Молекулярна фізика в запитаннях та задачах. / Н.А. Головіна. Практикум. Луцьк, 2014. 191с.
3. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика /Я. Дутчак. Л.:Вид. ЛДУ, 1973. 264с.
4. Клим М.М., Якібчук П.М. Молекулярна фізика. навч. посібник. /М.М. Клим, П.М. Якібчук. Львів, ЛНУ імені Івана Франка, 2003. 544 с.
5. Лабораторний практикум із молекулярної фізики й термодинаміки [методичний посібник] /Л.Р. Калапуша, Г.П. Кобель, Н.А.Головіна, В.П. Доскоч. Луцьк.: РВВ ВНУ, 2010. 231с.
6. Лабораторний практикум із молекулярної фізики й термодинаміки. [методичний посібник] /Н.А. Головіна, Г.П. Кобель, Л.Р.Калапуша. Луцьк.: Вежа-Друк, 2013.248с.
7. Цмоць В. Молекулярна фізика / В. Цмоць. Дрогобич.: Коло, 2005. 358с.
8. Cutnell J.D. Physics/ J.D. Cutnell, K.W. Johnson. Hoboken.: Wiley, 2004. 990р.

Зміст

Передмова	3
Змістовий модуль 1. Молекулярна теорія. Властивості ідеальних газів	5
Вступ.....	5
1.1. Виникнення та розвиток основних положень молекулярно-кінетичної теорії	5
1.2. Дослідні факти, які лежать в основі МКТ.....	6
1.3. Статистичний і термодинамічний методи дослідження	7
1.4. Основні положення молекулярно-кінетичної теорії. МКТ газів. Основні поняття.....	8
1.5. Температура	16
1.6. Вимірювання температури	19
1.7. Модель ідеального газу. Газові закони	27
1.8. Рівняння стану газу. Рівняння Менделєєва – Клайперона	29
1.9. Основне рівняння МКТ і його наслідки.....	30
1.10. Парціальні тиски у газових сумішах	33
1.11. Внутрішня енергія ідеального газу.....	36
1.12. Динамічні та статистичні закономірності.....	37
1.13. Розподіл швидкостей молекул газу	41
1.14. Вивід формули розподілу молекул за швидкостями Максвелла	42
1.15. Характерні особливості розподілу Максвелла	45
1.16. Швидкості в молекулярній фізиці	47
1.17. Розподіл Больцмана. Барометричні формули.....	51
1.18. Експериментальна перевірка розподілу Максвелла. Дослід Штерна.....	56
1.19. Експериментальна перевірка розподілу Больцмана. Дослід Перрена	58
1.20. Броунівський рух.....	60
Запитання для повторення	63
Приклади розв'язування задач	64
Змістовий модуль 2. Явища переносу. Реальні гази.....	65
2.1. Середній шлях вільного пробігу	65
2.2. Явища переносу	68
2.2.1. Дифузія	68
2.2.2. Внутрішнє тертя в газах.....	72
2.2.3. Теплопровідність.....	74
2.3. Поняття про вакуум та його застосування	79
Запитання для повторення	83
Приклади розв'язування задач	84
2.4. Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса	87
2.5. Ізотерми Ван-дер-Ваальса	89
2.6. Визначення критичних параметрів.....	93
2.7. Правило важеля	94
2.8. Характер взаємодії між молекулами реального газу	95
2.9. Внутрішня енергія реального газу	97
Запитання для повторення	104
Приклади розв'язування задач	105
Змістовий модуль 3. Термодинаміка	108

3.1. Основні поняття.....	108
3.2. Теплота і робота.....	110
3.3. Перший принцип термодинаміки	115
3.4. Робота при розширенні газу	116
3.5. Теплоємність ідеального газу	121
3.6. Розходження теорії теплоємностей ідеального газу з експериментом.....	123
3.7. Елементи квантової теорії теплоємності газу. Якісне представлення.....	125
3.8. Швидкість звуку в газах	130
3.9. Ізотермічний процес і робота при цьому процесі	131
3.10. Адіабатний процес	132
3.11. Робота при адіабатному процесі.....	134
3.12. Цикл Карно.....	134
3.13. Другий принцип термодинаміки	138
3.14. Ентропія.....	140
3.15. Ентропія і порядок.....	144
3.16. Ентропія в процесах ідеального газу.....	146
3.17. Третій принцип термодинаміки. Недосяжність абсолютного нуля.....	148
3.18. Метод термодинамічних потенціалів. Термодинамічні функції.....	149
3.19. Умови рівноваги. Критерії термодинамічної стійкості.....	156
Запитання для повторення	158
Приклади розв'язування задач	159
Змістовий модуль 4. Елементи фізики рідин та твердого тіла.....	166
4.1. Загальна характеристика рідкого стану речовини.....	166
4.2. Поверхневий натяг	169
4.3. Тиск обумовлений зігнутою поверхнею рідини. Формула Лапласа.....	170
4.4. Поверхневі явища на межі рідина-тверде тіло	171
4.5. Капілярні явища.....	175
4.6. Тиск пари над кривою поверхнею рідини	176
4.7. Ідеальні розчини. Закон Рауля	179
4.8. Осмос. Закон Вант-Гоффа	183
4.9. Поверхнево-активні речовини	186
Запитання для повторення	188
Приклади розв'язування задач	189
4.10. Основні властивості кристалів.....	192
4.11. Типи зв'язків у кристалах.....	195
4.12. Теплоємність твердих тіл. Класична теорія теплоємності.....	204
4.13. Елементи квантової теорії теплоємності твердих тіл.....	206
4.14. Теплове розширення твердих тіл та рідин.....	209
4.15. Фазові переходи першого та другого роду	211
4.16. Рідкий гелій.....	213
4.17. Діаграма рівноваги. Потрійна точка.....	217
Запитання для повторення	227
Додатки.....	229
Термінологічний покажчик	235
Література.....	237

Навчальне видання

Головіна Ніна Анатоліївна

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

Посібник

*Друкується в авторській редакції
Технічний редактор І. В. Захарчук*

Формат 60x84 ¹/₁₆. Обсяг 13,95 ум. друк. арк., 13,02 обл.-вид. арк.
Наклад 300 пр. Зам. 53. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).
Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України
ДК № 4607 від 30.08.2013 р.