

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Кафедра фізики і хімії твердого тіла

В.В. Прокопів

**КОНСПЕКТИ ЛЕКЦІЙ З
МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ**

Навчальний посібник

Івано-Франківськ
2016

УДК 53.07
ББК 22.73
П 80

Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Рецензенти:

кандидат фізико-математичних наук, доцент **В.І. Кравець**
кандидат фізико-математичних наук, доцент **Г.Д. Матеїк**

Прокопів В.В.

П 80 Конспекти лекцій з молекулярної фізики. Навчальний посібник / Володимир Васильович Прокопів. – Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2016. – 80 с.

В навчальному посібнику викладені у формі конспектів основні положення молекулярної фізики і термодинаміки.

Посібник призначений для студентів спеціальності «Фізика». Також буде корисним для студентів нефізичних спеціальностей, що вивчають фізику.

УДК 53.07
ББК 22.73

© Прокопів В.В., 2016
© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2016

1. Молекулярно-кінетичні уявлення про речовину

Молекулярна фізика вивчає властивості речовини в різних агрегатних станах (газоподібний, рідкий, твердий) у зв'язку з їх будовою (атомною, молекулярною) та характером руху окремих частинок (атомів, молекул).

В основі молекулярної фізики лежить вчення про атоми, основи якого зародилися ще за кілька століть до нової ери. Згідно старогрецького філософа Демокріта (450–370 рр. до н. е.), речовина складається з дрібних частинок, які назвали атомами. Слово **“атом” грецького походження, що означає неподільний.**

На початку XIX ст. англійський хімік і фізик Д. Дальтон (1766–1844) показав, що багато із закономірностей явищ природи можна пояснити, використовуючи уявлення про молекули, і науково обгрунтував молекулярну будову речовини. До початку XX ст. була остаточно створена і підтверджена великою кількістю дослідів **молекулярно-кінетична теорія будови речовини (МКТ).**

Суть МКТ речовини полягає в наступному:

1. Будь-яка речовина складається із **молекул**. Молекула – це найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування і яка зберігає хімічні властивості цієї речовини. Молекули складаються із атомів – найменших частинок хімічного елемента. При дробленні атома хімічний елемент зникає.

2. Молекули в речовині знаходяться на певних відстанях одна від одної.

3. Молекули зв'язані між собою силами міжмолекулярної взаємодії – притягання і відштовхування. Природа цих сил електромагнітна.

4. Молекули в будь-якій речовині знаходяться в безперервному безладному русі. Прямим доказом цього є броунівський рух.

5. Молекулярна система володіє кінетичною енергією, яка пропорційна квадрату її швидкості. Внутрішня енергія молекулярної системи є сумою кінетичної, потенціальної і всіляких інших (ядерної, атомної) видів енергій всіх частинок цієї системи.

Розміри атомів і молекул дуже малі. Якщо їх уявити собі як маленькі кульки, то, як буде показано нижче, їх радіус за порядком має чисельне значення $\approx 10^{-10}$ м. Проте число частинок в речовині надзвичайно велике. В 1 г води, наприклад, міститься $3,3 \cdot 10^{22}$ молекул.

Маси атомів і молекул в молекулярній фізиці прийнято характеризувати не їх абсолютними значеннями, а відносними, які називають **відносною атомною масою** A_r і **відносною молекулярною масою** M_r . За атомну одиницю маси m_u (а. о. м.) прийнято 1/12 маси ізотопу вуглецю $^{12}_6\text{C}$:

$$m_u = 1 \text{ а. о. м.} = \frac{\text{маса } ^{12}_6\text{C}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (1.1)$$

Відносна молекулярна маса або відносна маса молекули визначається формулою

$$M_r = \frac{m_{\text{мол}}}{m_u} = \frac{\text{маса молекули}}{\text{маса } {}^{12}_6\text{C}} \quad (1.2)$$

Тут $m_{\text{мол}}$ – абсолютне значення маси молекули в кг. Відносна атомна маса A_r визначається також формулою (1. 2), потрібно тільки $m_{\text{мол}}$ замінити абсолютним значенням маси атома.

Кількість речовини. Кількість атомів або молекул у макроскопічних тілах величезна. Тому в більшості випадків зручно вказувати не абсолютну кількість атомів або молекул, а відносну. Цю відносну кількість атомів або молекул у тілі називають **кількістю речовини**, яка дорівнює **відношенню кількості атомів** (або молекул) N в даному тілі до кількості N_A атомів у 0,012 кг вуглецю:

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (1.3)$$

Кількість речовини в СІ виражається в молях.

Моль – це кількість речовини, яка містить стільки ж атомів або молекул, скільки атомів міститься в 0,012 кг карбону ${}^{12}_6\text{C}$. Таким чином, моль будь-якої речовини містить, за визначенням, однакове число атомів або молекул. Це число називається числом (сталого) Авогадро на честь Амадео Авогадро:

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг / моль}}{m_C} = \frac{0,012 \text{ кг / моль}}{12(1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг})} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \quad (1.4)$$

де $m_C = 12m_u$ – маса атома вуглецю (див. (1.1)). Із (1.4) отримуємо, що

$$N_A m_u = 10^{-3} \text{ кг / моль}. \quad (1.4, \text{ а})$$

Слід пам'ятати, що поняття моль відноситься не до речовини взагалі, а до її структурних елементів (атомів, молекул, електронів тощо). Тому правильно говорити, що в посудині міститься 3 моль молекул води, а не 3 моль води. Це означає, що в посудині є $3 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$ молекул H_2O . Якщо ж деяка кількість води містить 1 моль молекул H_2O , то вона містить 2 молі атомів водню і 1 моль атомів кисню. Ця ж кількість води містить 10 молів протонів, 8 молів нейтронів і 10 молів електронів

Молярна маса. Крім відносної молекулярної маси M_r в молекулярній фізиці користуються поняттям молярної маси μ , **яка визначається як маса 1 моля речовини**. Згідно означення молярна маса дорівнює добутку маси молекули на сталу Авогадро:

$$\mu = m_{\text{мол}} N_A . \quad (1.5)$$

Одиницею молярної маси в СІ є кілограм на моль (кг/моль).

Молярну масу M можна визначити через відносну молекулярну масу M_r . Підставляючи в формулу (1.5) $m_{\text{мол}}$ із (1.2) і N_A із (1.4), отримаємо:

$$\mu = M_r m_u \frac{0,012 \text{ кг / моль}}{12 m_u} = 10^{-3} \cdot M_r \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \quad (1.6)$$

або

$$\mu = M_r \text{ г / моль} \quad (1.7)$$

Отже, **числове значення молярної маси речовини, виражене в грамах, дорівнює відносній молекулярній масі цієї речовини.**

Маса m будь-якої кількості речовини, що дорівнює добутку маси молекули $m_{\text{мол}}$ (маси структурної одиниці) на кількість молекул N (кількість структурних одиниць), виражається через молярну масу M і кількість речовини ν так:

$$m = m_{\text{мол}} N = m_{\text{мол}} N_A \nu = \mu \nu, \quad (1.8)$$

де $N = N_A \nu$, а $\mu = m_{\text{мол}} N_A$ (ф-ла (1.5)).

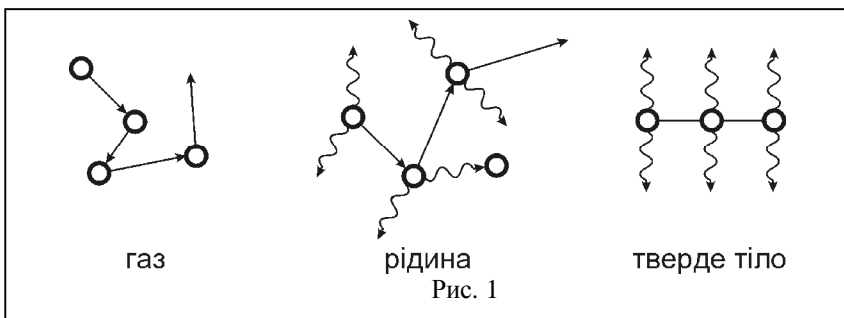
Речовина, як правило, може перебувати у трьох агрегатних станах: газ, рідина, тверде тіло. Ці три агрегатні стани розрізняються між собою силами взаємодії між частинками та характером їх руху, а також ступенем їх упорядкування.

Гази. Характер руху: частинки здійснюють безперервний, хаотичний, так званий тепловий, поступальний рух. Сили взаємодії: між частинками існують слабкі сили взаємодії, в деяких випадках ними можна нехтувати. Розміщення: в газоподібному стані відсутній будь-який порядок у взаємному розміщенні частинок. Кажуть, що немає як близького, так і далекого порядку.

Тверді кристалічні тіла. Характер руху: частинки здійснюють в основному коливний рух навколо рівноважних положень (вузлів кристалічної ґратки). Сили взаємодії: між частинками існують дуже сильні сили взаємодії. Розміщення: існує як близький, так і далекий порядок (частинки, атоми, молекули знаходяться у чітко визначених місцях – вузлах кристалічної ґратки).

Рідини. Це проміжний стан між газами і твердими тілами. Характер руху: частинки здійснюють коливний рух навколо рівноважних положень на проміжку деякого часу, а потім переміщуються (перескакують) на нове рівноважне положення. Сили взаємодії: між частинками рідини існують сильні сили взаємодії. Розміщення: в рідинах присутній близький порядок, тобто порядок у розміщенні частинок сусідів, які оточують дану виділену частинку.

Схема руху частинок у різних агрегатних станах показана на рис. 1.



Сукупність властивостей тіла визначає його стан. Ми розглядаємо тіла, які складаються з великої кількості молекул. Це так звані макроскопічні системи. Всі макроскопічні ознаки, які характеризують таку систему та її ставлення до оточуючих тіл, називають макроскопічними параметрами. Макроскопічні параметри поділяють на зовнішні (об'єм) та внутрішні (густина, тиск, енергія). Величини, зміна яких при переході системи з одного стану в інший визначається тільки параметрами початкового та кінцевого станів, називають функціями стану. Стан називають стаціонарним, якщо параметри системи з часом не змінюються. Температура, тиск, об'єм – основні три параметри, які описують стан системи.

Температура – це досить важлива характеристика термодинамічної системи. Вона визначає ступінь нагрітості тіл і є мірою інтенсивності теплового руху. Внутрішні параметри системи поділяють на інтенсивні (температура) та екстенсивні (об'єм, енергія). Параметри термодинамічної системи, які не залежать від маси або числа частинок в системі, називають інтенсивними.

Між частинками речовини існують сили взаємодії – притягання та відштовхування, які діють одночасно. При цьому слід мати на увазі, що при незначних відстанях між частинками ($r < r_0$) переважають сили відштовхування. При значних відстанях ($r > r_0$) – сили притягання. При $r = r_0$ сили притягання і відштовхування зрівноважуються, і результуюча сил взаємодії $F = 0$ (рис. 2,а). Зауважимо, що силам відштовхування приписують знак “+”, а силам притягання “-“. При нульовому значенні результуючої сили, тобто рівноважному положенні частинок відповідає мінімум потенціальної енергії E_{min} ($r = r_0, F = 0, E_{II} = E_{min}$) (рис. 2,б).

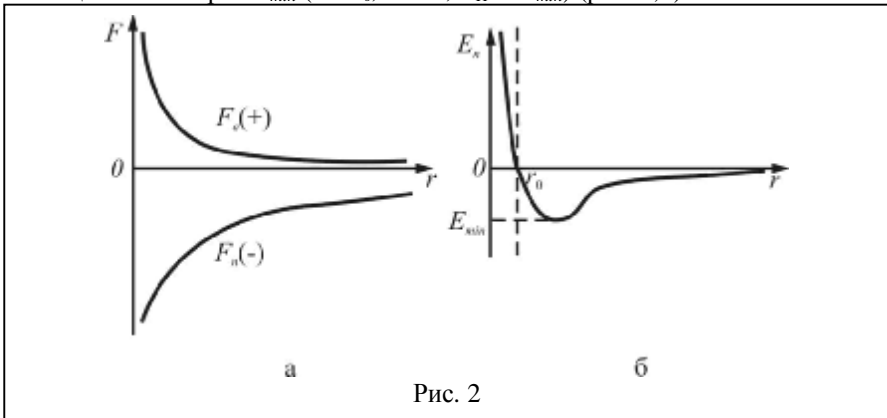


Рис. 2

Найпростішим об'єктом вивчення молекулярної фізики є ідеальний газ – це модель такого реального газу, між частинками якого можна знехтувати силами взаємодії. Частинки ідеального газу – абсолютно пружні кульки, які здійснюють поступальний рух між двома наступними зіткненнями, і при кожному зіткненні змінюють свій напрям попереднього руху. Газ можна

вважати ідеальним при незначних тисках, коли відстані між частинками великі і сили взаємодії незначні. Частинки повинні здійснювати інтенсивний тепловий рух, щоб їхня кінетична енергія переважала потенціальну енергію взаємодії, а це буде мати місце при значних температурах.

Поняття про температуру. Температурні шкали. Температура – це одна із важливих характеристик термодинамічної системи. Вона є кількісною мірою “нагрітості” тіла. Слід мати на увазі, що “нагрітість” тут має чисто суб’єктивний зміст. Більш нагрітим тілом є те, “нагрітість” якого зменшується при тривалому контакті з іншим тілом, яке за визначенням приймається менш нагрітим.

Нехай деякий параметр тіла, яке перебуває в рівновазі із льодом, що тоне, дорівнює l_1 . Значення цього ж параметру, коли тіло перебуває в рівновазі з парою води, що кипить при нормальному тиску – l_2 . Приймаючи, що лід тоне при температурі $t_1 = 0^\circ$, а вода кипить при температурі $t_2 = 100^\circ$, і, вважаючи, що l змінюється лінійно зі зміною “нагрітості” тіла, зміна параметру, яка відповідає 1° , дорівнюватиме:

$$1^\circ = \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1} = \frac{l_2 - l_1}{100}. \quad (1.9)$$

Отже, за градус приймають одну соту різниці зміни параметру l між температурами кипіння і замерзання чистої води при нормальному тиску.

Зауважимо, що ступінь “нагрітості” тіла і температура це не одне і те ж. **Температура – це числове значення величини, за допомогою якої характеризується “нагрітість” тіла.**

Встановлену таким чином температурну шкалу називають шкалою Цельсія на честь шведського астронома А. Цельсія (1701–1744), який запропонував її. В температурній шкалі Цельсія градус позначається $^\circ\text{C}$, а температура в цій шкалі – буквою t .

В деяких країнах застосовуються і інші температурні шкали, запропонувані Фаренгейтом (англійським фізиком (1686–1736)) і Реомюром (французьким фізиком (1683–1757)). Градуси в цих шкалах позначаються відповідно $^\circ\text{F}$ і $^\circ\text{R}$. Всі три шкали відрізняються значеннями температур, приписаним реперним точкам (t_1 і t_2). Так в шкалі Цельсія $t_1 = 0$, $t_2 = 100$; в шкалі Фаренгейта $t_1 = 32$, $t_2 = 212$; в шкалі Реомюра $t_1 = 0$, $t_2 = 80$. Отже, одна і та ж нагрітість характеризується в цих шкалах різними температурами. Для переходу від одних температурних шкал до інших і навпаки користуються такими формулами:

$$t_F = 32 + 1,8t, \quad t_R = 0,8t. \quad (1.10)$$

Очевидно, що величина одного градуса в різних шкалах різна.

В СІ за температурну шкалу взято **абсолютну температурну шкалу Кельвіна**, яку ще називають абсолютною термодинамічною шкалою, в якій температура замерзання води прийнята рівною 273,15, а кипіння 373,15 градуса

(далі будемо користуватися наближеними значеннями: 273 і 373 градуси). Розмір градуса цієї шкали такий самий, як і шкали Цельсія. Градус абсолютної термодинамічної шкали позначають літерою K , а температуру в цій шкалі – літерою T . За визначенням температура в абсолютній температурній шкалі задається рівністю

$$T = t \text{ } ^\circ\text{C} + 273 \text{ K.} \quad (1.11)$$

Тут $t \text{ } ^\circ\text{C}$ – температура за шкалою Цельсія. Температуру, що дорівнює нулю за шкалою Кельвіна, називають **абсолютним нулем**, йому відповідає – $273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Це температура, за якої має припинитися поступальний рух молекул. Однак доведено, що навіть за абсолютного нуля молекулярний рух не припиняється – молекули здійснюють коливальні рухи. Досягти абсолютного нуля неможливо – це один з основних законів природи. Тим більше неможливо дістати температуру, нижчу за абсолютний нуль. Чим ближча температура охолоджуваного тіла до абсолютного нуля, тим важче проходить подальше охолодження. На сьогодні за допомоги сучасних методів вдалося досягти найнижчої температури $0,0001 \text{ K}$. В температурній шкалі Кельвіна від’ємних значень температур немає.

2. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів

Переходимо до розв’язання основного завдання кінетичної теорії газів – формування достовірного уявлення про внутрішню будову газу та встановлення зв’язку між значеннями параметрів стану газу і характеристиками руху його молекул.

В основі кінетичної теорії газів лежать такі основні положення:

1. Газ складається із великого числа молекул, розміри яких, в порівнянні з середньою відстанню між молекулами, дуже малі і ними можна знехтувати.

2. На молекули не діють ніякі сили, окрім сил, які виникають в процесі їх співудару одна з одною та стінками посудини; будь-які інші взаємодії між молекулами відсутні.

3. Молекули в розглядуваному об’ємі газу знаходяться в неперервному хаотичному русі.

4. Допускається, що молекули підкоряються законам класичної механіки і вступають у взаємодію одна з одною лише при зіткненнях.

5. Співудари молекул між собою або зі стінками посудини є пружними.

Зрозуміло, що застосувати закони Ньютона до кожної молекули зокрема неможливо. Тому в кінетичній теорії газів використовують статистичний підхід і користуються середніми значеннями ряду величин, які відповідають макроскопічним змінним. Зрозуміло, що мікроскопічний опис повинен відповідати макроскопічним властивостям газів.

Розглянемо газ в інтервалі середніх температур і низьких тисків, тобто ідеальний газ, Уявляємо, що ідеальний газ є сукупністю молекул, які рухаються хаотично і розмірами яких зокрема і сумарним об'ємом в цілому

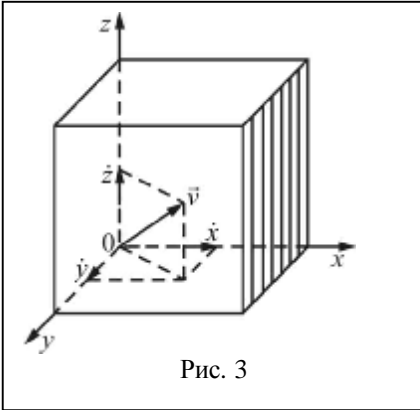


Рис. 3

порівняно з розмірами посудини можна знехтувати. Це мотивуємо тим, що розміри молекул порядку 10^{-10} м, а відстані між ними навіть у нормальних умовах дорівнюють приблизно 10^{-9} м, тобто в десять раз більші від розмірів молекул. Це співвідношення збільшується в міру зменшення густини газу. Оскільки із збільшенням відстані між молекулами їх взаємодія дуже послаблюється, то в умовах ідеального газу нею можна знехтувати. Взаємодію молекул треба враховувати лише в момент зіткнення їх між собою

та із стінками посудини. Тиск газу на стінки посудини є результатом ударів молекул.

Далі розглядатимемо газ у посудині за умови їх температурної рівноваги, зіткнення молекул з стінками будемо вважати ідеально пружними.

Нехай газ міститься в посудині у вигляді куба, ребро якого дорівнює 1 м. Якщо з ребрами куба зв'язати прямокутну систему координат x, y, z , то швидкість будь-якої молекули можна задати через складові по координатних осях v_x, v_y, v_z (рис. 3), звідки:

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2. \quad (2.1)$$

Знайдемо сумарну дію молекул спочатку на праву стінку посудини, перпендикулярну до осі Ox . В результаті пружних зіткнень молекул з цією стінкою зазнаватимуть змін лише складові швидкостей молекул у напрямі осі Ox , зокрема їх величина залишатиметься сталою, а напрям зміниться на протилежний. Із зміною швидкості під час удару відбувається зміна імпульсу молекули:

$$-m_1 v_x - m_1 v_x = -2m_1 v_x. \quad (2.2)$$

Ця зміна імпульсу молекули відповідно до законів механіки чисельно дорівнює імпульсу сили, з якою молекула подіяла на стінку посудини:

$$f_1 \Delta t' = 2m_1 v_x, \quad (2.3)$$

де f_1' – середнє значення сили протягом удару; $\Delta t'$ – тривалість удару молекули.

Якщо обчислити сумарну зміну імпульсу при зіткненнях молекули з розглядуваною стінкою за 1 с, то буде знайдено середню силу f_1 дії молекули на стінку. Легко бачити, що після першого удару молекули об стінку другий її удар настає через деякий проміжок часу, потрібний для переміщення

молекули до лівої стінки і назад. У розглядуваній посудині молекула пройде шлях $2m$, її швидкість v_1 , тому час від удару до удару буде

$$\Delta t = \frac{2m}{v_1}, \quad (2.4)$$

а за 1 с молекула зазнає зіткнень зі стінкою:

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{v_1}{2m}. \quad (2.5)$$

Враховуючи зміну імпульсу молекули за один удар (2.2) і кількість ударів (2.5), знаходимо зміну імпульсу за 1 с і середню силу f_1 дії молекули на стінку посудини:

$$f_1 = 2m_1 \frac{v_1^2}{2} = m_1 v_1^2. \quad (2.6)$$

Аналогічно до (2.6) через масу і відповідну складову швидкості знайдемо дії всіх інших молекул на стінку, перпендикулярну до осі Ox , і на стінки, перпендикулярні до осі Oy або Oz . Сумарна дія всіх молекул визначатиме тиск на згадані стінки (площа кожної дорівнює одиниці площі), а саме:

$$\begin{aligned} p_x &= m_1 v_{1x}^2 + m_2 v_{2x}^2 + \dots + m_n v_{nx}^2; \\ p_y &= m_1 v_{1y}^2 + m_2 v_{2y}^2 + \dots + m_n v_{ny}^2; \\ p_z &= m_1 v_{1z}^2 + m_2 v_{2z}^2 + \dots + m_n v_{nz}^2. \end{aligned} \quad (2.7)$$

У хаотичному русі молекул газу жодний напрям не має переваги, тому тиск газу на всі стінки має бути однаковим:

$$p_x = p_y = p_z = p. \quad (2.8)$$

Додавши рівності (2.6) і записавши замість сум квадратів складових швидкостей відповідні (2.1) квадрати швидкостей молекул, дістанемо:

$$3p = m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + \dots + m_n v_n^2 \quad (2.9).$$

Звідси знаходимо тиск газу:

$$p = \frac{2}{3} \left(\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + \dots + \frac{m_n v_n^2}{2} \right), \quad (2.10)$$

або

$$p = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n \frac{m_i v_i^2}{2}. \quad (2.11)$$

Отже, тиск газу чисельно дорівнює двом третинам кінетичної енергії поступального руху молекул одиниці об'єму газу. Такий статистичний результат дії молекул газу на стінки посудини.

Якщо газ однорідний, тобто маси всіх молекул однакові, то вираз для тиску (2.10) можна записати так:

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{m}{2} (v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2). \quad (2.12)$$

Ввівши у вираз (2.12) середню квадратичну швидкість молекул, $\sqrt{\overline{v^2}} = \overline{v}$, яка визначається із співвідношення

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2}{n},$$

дістанемо

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{v^2}}{2}, \quad (2.8)$$

де n – кількість молекул в одиниці об'єму газу. Цей вираз називають **основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії газів**.

Враховуючи, що середня кінетична енергія однієї молекули

$$\overline{W}_k = \frac{m \overline{v^2}}{2}, \quad (2.9)$$

рівняння (2.8) набуде такого вигляду:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{W}_k. \quad (2.10)$$

Підставивши у вираз (2.8) і (2.10) $n = \frac{N}{V}$ дістанемо основне рівняння кінетичної теорії газів у дещо іншому вигляді:

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} N \overline{W}_k. \quad (2.11)$$

У ньому пов'язані параметри газу p і V з кількістю молекул n та їх характеристиками m і v .

Стала Больцмана. Австрійський фізик Больцман дослідним шляхом показав, що величина pV/N прямо пропорційна температурі T , яку вимірюють у Кельвінах, $pV/N \sim T$, або, переходячи до знака рівності,

$$pV/N = kT. \quad (2.12)$$

Коефіцієнт пропорційності, що входить до формули, називається сталою Больцмана, його значення $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Скориставшись фармулою (2.12) запишемо ще один вираз **основного рівняння кінетичної теорії газів** – для одиниці об'єму:

$$p = nkT. \quad (2.13)$$

З формул (2.11) і (2.12) дістаємо вираз **основного рівняння кінетичної теорії газів** у вигляді

$$\overline{W}_k = \frac{3}{2} kT. \quad (2.14)$$

Закон Дальтона. Обчислюючи тиск газу, ми враховували лише зіткнення молекул із стінками посудини. Зіткненнями молекул між собою, як показав Максвелл, можна знехтувати. Тому в суміші газів, які хімічно не сполучаються, кожний газ створює тиск на стінку незалежно від інших. Ці тиски, які називають парціальними, обчислюють за основним рівнянням кінетичної теорії газів. Отже, тиск суміші газів треба знаходити як суму тисків кожного газу окремо:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (2.14)$$

Ми прийшли до виразу закону Дальтона, встановленого експериментально: **тиск суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків газів, які утворюють суміш.**

3. Рівняння стану ідеального газу

Стан системи визначається сукупністю її певних властивостей. Стан ідеального газу, коли немає зовнішніх полів, визначається для даної маси параметрами: об'ємом V , тиском p та температурою T . Рівняння, що пов'язує ці три параметри газу при фіксованій масі, називають рівнянням стану і його можна в загальному вигляді записати так:

$$F(p, V, T) = 0 \text{ або } p = f(V, T). \quad (3.1)$$

Рівняння стану встановлюють дослідним шляхом або на основі молекулярно-кінетичних (статистичних) уявлень. Методами термодинаміки їх встановлювати неможливо. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу у вигляді $p = nkT$ по суті і є рівнянням стану ідеального газу. Проте це рівняння містить число молекул газу n в об'ємі V , яке не піддається прямим вимірюванням. Перетворимо це рівняння до зручного вигляду для безпосереднього практичного використання, ввівши легко вимірювану величину масу газу m . Для цього скористаємось основною одиницею СІ – кількістю речовини.

Розглядатимемо масу газу m , що відповідає кількості речовини 1 моль ($m = \mu$). Ця маса M містить N молекул. Відомо, що число молекул в 1 молі речовини є число Авогадро N_A .

Неважко побачити, що відношення m/μ , та N/N_A дорівнюють одне одному (бо вони визначають число молей у цій масі газу) тобто

$$\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}. \quad (3.2)$$

Підставивши значення $N = \frac{m}{\mu} N_A$ з (3.2) до формули $p = \frac{N}{V} kT$, дістанемо:

$$pV = \frac{m}{\mu} kN_A T. \quad (3.3)$$

Маємо добуток двох фізичних констант kN_A . Цей добуток, звичайно, також є фізичною константою. Її називають універсальною газовою сталою і позначають R . Універсальна газова стала однакова для всіх газів: $R = 8,314510$ Дж/(моль·К). Замінивши в (3.3) добуток kN_A універсальною газовою сталою, матимемо:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \text{ або } pV = \nu RT \quad (3.4)$$

Цю форму рівняння ідеального газу називають рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Для 1 моля газу, тобто коли $m = \mu$, рівняння (3.4) має вигляд

$$pV_M = RT, \quad (3.5)$$

де V_M – об'єм одного моля газу.

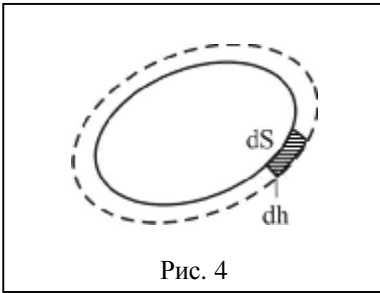


Рис. 4

Об'єм одного моля ідеального газу при нормальних умовах (тиск $p = 760$ мм рт. ст. = 101,325 кПа, температура $t = 0^\circ\text{C}$) дорівнює $0,0224$ м³/моль.

Встановимо фізичний зміст універсальної газової сталої R . Для цього спочатку розглянемо вираз елементарної роботи, яка виконується при сталому тиску газом, що знаходиться в оболонці довільної форми. Робота

виконуватиметься при зміні зовнішнього параметра – об'єму, тобто при переміщенні стінок оболонки (рис. 4):

$$A = \int p \Delta S dh = p \Delta V. \quad (3.6)$$

Розглянемо два рівноважні стани ідеального газу ($m = \mu$). Перший – при тиску p і температурі T , позначимо його об'єм через V_1 . Тоді

$$pV_1 = RT. \quad (3.7)$$

Нагріємо газ на 1 К при сталому тиску. Його об'єм зростає до V_2 і тоді дістаємо:

$$pV_2 = R(T + 1). \quad (3.8)$$

Віднімаючи від рівняння (3.8) рівняння (3.7), маємо:

$$p \Delta V = R. \quad (3.9)$$

Бачимо, що універсальна газова стала R чисельно дорівнює роботі розширення 1 моля ідеального газу при ізобарному нагріванні його на 1 К.

З формули (3.9) також випливає, що кількість молекул при даних фіксованих p , V і T однакова в різних газах ($n_1 = n_2$). А це є закон Авогадро, встановлений в 1811 р. Він формулюється так: **в однакових об'ємах ідеальних газів при однакових температурах і тисках міститься однакове число молекул.**

4. Основні закони ідеального газу

Газові закони було відкрито дослідними методами задовго до створення молекулярно-кінетичної теорії. Неважко показати, що їх як наслідки можна вивести з основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу, взятого у вигляді

$$pV = NkT. \quad (4.1)$$

Розглянемо спочатку так звані ізопроцеси для даної маси газу ($m = const$).

Ізотермічний процес здійснюється при сталій температурі системи ($T = const$). Зауважимо, що при $m = const$ також $N = const$.

З формули (4.1) видно, що при $T = const$

$$pV = const. \quad (4.2)$$

Ця формула, яку називають рівнянням ізотерми, і виражає дослідний закон Бойля-Маріотта, який встановлено у 1662 р. англійським фізиком Р. Бойлем і незалежно від нього у 1676 р. французьким фізиком Е. Маріоттом. Графічну залежність між p і V для різних температур наведено на рис. 5,а. З формули (4.2) видно, що ізотерми – це рівнобічні гіперболи. Щоб відповісти на запитання, якій температурі відповідає яка ізотерма, потрібно ще знати характер залежностей $p(T)$ або $V(T)$.

Стисливість ідеального газу при $T = const$ характеризується ізотермічним коефіцієнтом стисливості χ (хі), який означається як відносна зміна об'єму, що зумовлює зміну тиску на одиницю,

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T. \quad (4.3)$$

де V – початковий об'єм; dV – зміна об'єму, яка зумовлює зміну тиску на dp . Індекс T біля похідної означає, що вона береться при $T = const$. Для ідеального газу коефіцієнт χ легко визначити. Диференціюючи (4.2) при $T = const$, дістаємо $d(pV) = Vdp + pdV = 0$, звідси

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = \frac{1}{p}. \quad (4.4)$$

Знак мінус у правій частині (4.4) поставлено для того, щоб коефіцієнт χ був додатною величиною, оскільки похідна $(dV/dp)_T$ завжди від'ємна. В СІ коефіцієнт χ вимірюється в м²/Н.

Ізобарний процес здійснюється в системі при сталому тиску ($p = const$). Такий процес можна здійснити, коли газ міститься в циліндрі з рухомих поршнем. Зміна температури в такому циліндрі зумовлює переміщення поршня, тобто зміну об'єму. Тиск при цьому залишається постійним. З (4.1) випливає, що при $p = const$

$$V/T = const. \quad (4.5)$$

Це рівняння виражає ізобарний процес і називається рівнянням ізобари. Воно виражає відомий дослідний закон Гей-Люссака. Графік

ізобари, як видно з (4.5), має вигляд прямої лінії, що проходить через початок координат (рис. 5,б). Закон Гей-Люссака подають також у вигляді:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (4.6)$$

де V_0 – об’єм газу при 0°C ; V – об’єм газу при температурі $t^\circ\text{C}$; α – термічний коефіцієнт об’ємного розширення газу.

При досить низьких тисках величина α є однаковою для різних газів. Сучасними точними експериментальними засобами встановлено, що $\alpha = 0,003661^\circ\text{C}^{-1}$. Аналогічно коефіцієнту χ коефіцієнт α визначають так:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{1}{T}. \quad (4.7)$$

Ізохорний процес здійснюється при сталому об’ємі системи ($V = \text{const}$). З (4.1) випливає, що при $V = \text{const}$

$$p/T = \text{const}. \quad (4.8)$$

Це рівняння виражає ізохорний процес. Графік ізохори, як видно з (4.8), має вигляд прямої лінії, що проходить через початок координат (рис. 5,в). Рівняння ізохорного процесу подають також у вигляді

$$p = p_0(1 + \beta t), \quad (4.9)$$

де p_0 і p – тиск при 0°C і $t^\circ\text{C}$, а β – термічний коефіцієнт тиску ($\beta = 0,003661^\circ\text{C}^{-1}$). Аналогічно до коефіцієнта α коефіцієнт β визначають так:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_V = \frac{1}{T}. \quad (4.10)$$

Неважко встановити зв’язок між трьома коефіцієнтами α , β і χ :

$$\beta = \frac{1}{p} \frac{\alpha}{\chi}. \quad (4.11)$$

Отже, знаючи для газів з досліду два коефіцієнти, за формулою (4.11) можна визначити третій.

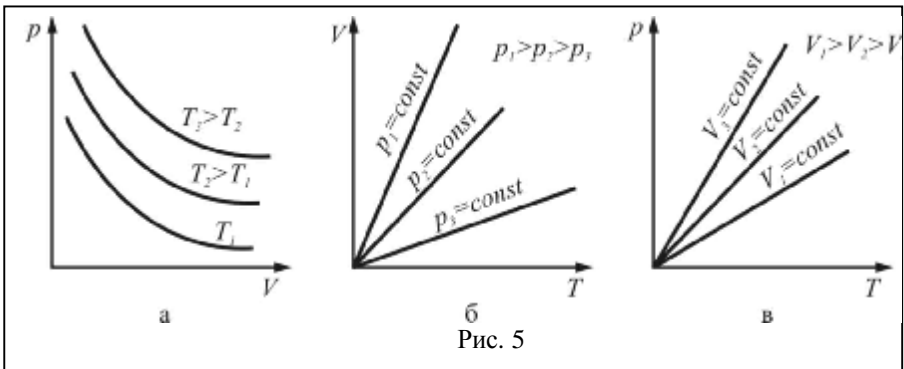


Рис. 5

5. Швидкості газових молекул. Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом

Значна частина явищ молекулярної фізики визначається швидкостями молекул. Зважаючи на це, визначення швидкостей молекул газу набуває як теоретичного, так і практичного значення.

Молекулярний рух має безладний, хаотичний характер. Це означає, що всі напрями руху рівноймовірні та що швидкості молекул можуть бути практично довільними: від досить малих до дуже великих. Але для рівноважного стану ($T = const$, відсутність зовнішніх дій) величина $v_{кв}$ залишається сталою. Це означає, що в результаті зіткнень у газі встановлюється деякий стаціонарний розподіл молекул за швидкостями. Цей розподіл стосується всієї сукупності молекул, тобто він є статистичним. Питання про розподіл швидкостей можна сформулювати так: яка частина молекул dn з усіх n в одиниці об'єму має швидкості, що лежать у деякому інтервалі від v до $v + dv$. Величина $-dn/n$ повинна залежати не тільки від величини інтервалу dv , а й від величини швидкості v .

Математично задачу можна записати так:

$$\frac{dn}{n} = f(v)dv. \quad (5.1)$$

Функція $f(v)$ називається функцією розподілу. Вона визначає відносне число молекул, швидкості яких лежать в одиничному інтервалі швидкостей в околі швидкості v . Очевидно, що функція розподілу $f(v)$ являє собою ймовірність того, що довільна молекула в одиниці об'єму має швидкість в одиничному інтервалі швидкостей поблизу v .

Такий розподіл вперше дістав Д.К. Максвелл у 1860 р. Закон Максвелла – закон розподілу молекул за швидкостями – має такий вигляд:

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (5.2)$$

Функція розподілу $f(v) = 0$ при $v = 0$ і прямує до нуля при $v \rightarrow \infty$. Це означає, що в газі немає нерухомих молекул, а також свідчить про те, що ймовірність наявності молекул з $v \rightarrow \infty$ близька до нуля. Функція розподілу має максимум при певній швидкості, яку називають найбільш імовірною. Найбільш імовірну швидкість молекул можна знайти, дослідивши (5.2) на максимум, тобто, прирівнявши $df(v)/dv$ до нуля. Тоді,

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - \frac{2mv^3}{2kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right] = 0, \quad (5.3)$$

звідки

$$v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (5.4)$$

Крива Максвелла вказує на те, що в газі найбільша частина молекул рухається з швидкостями, величина яких близька до v_n . Звичайно,

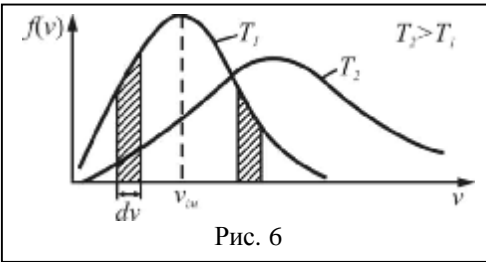


Рис. 6

ймовірність того, що молекула рухається з точно заданою швидкістю дорівнює нулю. Крива Максвелла асиметрична. Вона круто піднімається з боку малих значень v , досягає максимуму при $v = v_n$ і повільніше спадає в бік більших значень v .

Користуючись кривою Максвелла, можна графічно визначити dn відносне число молекул, швидкості яких лежать в заданому інтервалі від v до $v + dv$. На рис. 6 площі заштрихованих криволінійних трапецій зображують ці числа для однакових інтервалів dv . Величини цих площ показують, що коли початок інтервалу знаходиться ближче до v_n , то й сама площа в цьому разі буде більшою, а отже, й імовірність наявності молекул в цьому інтервалі швидкостей стане більшою. Якщо визначати площу, обмежену кривою розподілу і віссю абсцис, то дістанемо сумарне відносне число молекул, тобто одиницю.

У молекулярно-кінетичній теорії газів крім найбільш імовірної швидкості користуються поняттями середньої (або середньоарифметичної) та середньої квадратичної швидкості. Ці швидкості задаються для рівноважних станів газу. Середня швидкість визначається рівнянням:

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum v_i \quad (5.5)$$

Закон Максвелла дає змогу обчислити середньоарифметичну швидкість молекул

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}\right) dv, \quad (5.6)$$

звідки

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (5.7)$$

Середньоквадратична швидкість визначається формулою:

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}{N}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (5.8)$$

За цією формулою можна обчислити також швидкість броунівських частинок. Звичайно, при цьому m – маса броунівської частинки.

Середню квадратичну швидкість називають ще тепловою. З формули видно, що швидкості молекул газу залежать від температури і молярної маси μ . Наприклад, при температурі $T = 273,15$ К середня квадратична швидкість молекул водню 1840 м/с азоту 940 м/с, кисню 460 м/с.

Теплова швидкість пропорційна \sqrt{T} і обернено пропорційна \sqrt{m} . Ця обставина і визначає, що тепловий рух – досить інтенсивний для молекул, помітний для мікроскопічно малих частинок, які здійснюють броунівський рух, і зовсім непомітний для важких тіл.

Виходячи із формул (5.17), (5.18) і (5.19), можна записати таку нерівність:

$$v_n < \bar{v} < \bar{v}_{кв} \quad (5.9)$$

6. Барометрична формула. Закон Максвелла-Больцмана

Розподіл Максвелла передбачає, що на молекули газу не діють зовнішні сили. Тому молекули рівномірно розподілені в певному об'ємі. Фактично молекули газів перебувають під дією поля тяжіння Землі. Лише сукупна дія теплового руху молекул та сил тяжіння зумовлює те, що в земній атмосфері молекули повітря розподілені певним чином і не скупчені на поверхні Землі. Рівняння, що дає змогу визначити зміну тиску повітря з висотою, називають барометричною формулою. Її вперше дістав П.С. Лаплас у 1821 р. Виведемо формулу Лапласа. Виділимо вертикальний стовп повітря. Нехай у ньому відсутні потоки під дією вітрів та турбулентності. З підняттям на dh тиск відповідно зменшиться на dp . Оскільки в тонкому шарі dh густину повітря можна вважати сталою, то

$$dp = -\rho g dh, \quad (6.1)$$

де g – прискорення вільного падіння.

Відомо, що $\rho = mn$, де m – маса молекули; n – число молекул в одиниці об'єму. З основного рівняння кінетичної теорії газів маємо $n = p / kT$. Тоді:

$$dp = -\frac{mg}{kT} p dh. \quad (6.2)$$

Розділивши в (6.2) змінні, знайдемо

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dh. \quad (6.3)$$

Інтегруючи (6.3) в межах від p_0 до p і від h_0 до h , маємо:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{kT}(h-h_0)}. \quad (6.4)$$

Врахувавши, що $m = \mu / N_A$, де μ – молярна маса повітря, N_A – число Авогадро, дістанемо:

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT}(h-h_0)}. \quad (6.5)$$

Це рівняння називають барометричною формулою. Вона досить точно справджується для невеликих висот (кілька кілометрів). Барометрична формула показує, що з висотою тиск експоненціально спадає і тим швидше, чим більша молекулярна маса газу або нижча температура. З формули також видно, що зменшення тиску залежить від прискорення вільного падіння. На різних планетах молекули повинні порізноmu розподілятися з висотою. Наприклад, Місяць (на поверхні $g = 1,62 \text{ м/с}^2$) взагалі не має атмосфери. Очевидно, втрата атмосфери відбулася внаслідок розсіювання її в світовий простір (звичайно, якщо атмосфера навколо Місяця взагалі існувала).

Розглянемо це питання докладніше.

Величина g зменшується при віддаленні від поверхні Землі за законом

$$g(h) = \gamma \frac{M_3}{(R_3 + h)^2}, \text{ де } M_3, R_3 - \text{ маса і радіус Землі; } \gamma - \text{ гравітаційна стала.}$$

Тому формула (6.5) матиме вигляд:

$$p = p_0 \exp \left(- \frac{mgR_3}{kT} \left(1 - \frac{R_3}{R_3 + h} \right) \right). \quad (6.6)$$

Звідси випливає парадоксальний результат, що навіть при $h = \infty$ $p \neq 0$. Це фізично, звичайно, неможливо, бо число молекул – скінченне, а Всесвіт – нескінченний. Очевидно, потрібно допустити, що атмосфера Землі перебуває в нерівноважному стані, якому властиве неперервне розсіювання атмосферного газу в світовий простір. Це, звичайно, не привело до втрати Землею атмосфери, оскільки процес розсіювання надто повільний.

Для кількісного розгляду питання про втрати атмосфери планетами необхідно брати до уваги розподіл молекул за швидкостями. Силу земного притягання можуть подолати тільки молекули, швидкість яких більша за другу космічну швидкість. Такі молекули знаходяться у «хвості» розподілу Максвелла і їхня відносна кількість незначна. Однак за великі проміжки часу втрати молекул можуть бути відчутними. Оскільки друга космічна швидкість у важких планет більша, ніж у легких, то інтенсивність втрати атмосфери у важких небесних тіл менша, ніж у легких. Тому легкі планети швидше втрачають атмосферу, ніж важкі. Час втрати атмосфери залежить від радіуса планети, температури, складу атмосфери та ін. Отже, кількісний аналіз цього питання – складне завдання.

Значимо також, що при наявності в газі кількох видів молекул з різними масами, число більш важких молекул з висотою повинно спадати швидше. В земній атмосфері на допустимих висотах цього фактично не відбувається внаслідок перемішування газів при різних збуреннях. На висотах в кілька тисяч кілометрів (наприклад, $h = 6500 \text{ км}$, $p \approx 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ Па}$) в атмосфері здебільшого є атоми гелію, атоми та йони водню. Взагалі, крім зменшення земного тяжіння це зумовлено також дією сонячної та космічної радіації.

Барометричну формулу використовують, коли визначають висоту над Землею. Для цього вимірюють тиск на даній висоті з урахуванням тиску повітря на рівні моря. При цьому вносяться поправки на зміни температури повітря з висотою. В метеорології для розв'язання цих задач введено поняття міжнародної стандартної атмосфери (МСА). Для МСА прийнято такі умови: тиск на рівні моря при 15 °С дорівнює $1,013 \cdot 10^5$ Па, вертикальний градієнт температури дорівнює 5,6 К/км до рівня 11 км (умовна висота початку стратосфери), де температура падає до -56,5°С.

За розподілом тиску в стандартній атмосфері градууються альтиметри (барометри-висотоміри), що їх встановлюють на літальних апаратах.

З барометричної формули неважко вивести закон розподілу молекул газу за висотою в полі тяжіння. Оскільки $p = nkT$, то з (6.4) маємо:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgs(h-h_0)}{kT}} \quad (6.7)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \quad (6.8)$$

Л. Больцман показав, що цей закон розподілу частинок є універсальним. Він справедливий для довільних частинок, які беруть участь в тепловому русі і перебувають у будь-якому потенціальному силовому полі зовнішніх сил. При цьому зміниться тільки вираз для потенціальної енергії, як енергії взаємодії ΔU . Цей статистичний закон називається розподілом Больцмана і є одним з основних законів молекулярно-кінетичної теорії. Він показує, що для рівноважного стану при даній температурі T об'ємна концентрація частинок n зростає при зменшенні U , що відповідає тенденції стійкої рівноваги системи.

Закон Больцмана дає також відповідь на запитання, яке число молекул Δn з усіх n знаходиться в шарі, розміщеному між рівнями h , $h + \Delta h$. При такому формулюванні задачі формулу (6.7) можна подати у вигляді

$$dn = n e^{-\frac{mgh}{kT}} dh \quad (6.9)$$

Закон Больцмана графічно наведено на рис. 7. Цей закон не залежить від розподілу швидкостей молекул. Якщо до формули розподілу Максвелла (5.5) підставити значення n з (6.8), то дістанемо формулу розподілу Максвелла – Больцмана, згідно з якою можна визначити число молекул

ідеального газу, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$ і мають потенціал $\phi = gh$ в полі зовнішніх сил:

$$dn = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\Delta\phi}{kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (6.10)$$

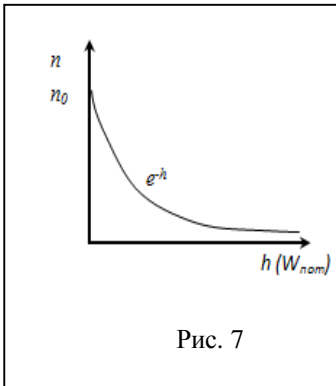


Рис. 7

В (6.10) є два незалежних множники: бoльцманівський $e^{-\frac{m\Delta\Phi}{kT}}$ та максвеллівський $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$. Це свідчить про те, що розподіл Больцмана не залежить від розподілу швидкостей, а розподіл Максвелла – від потенціалу молекул у полі зовнішніх сил.

Ввівши до розгляду найбільш імовірну швидкість v_n , вираз (6.10) можна записати так:

$$dn = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \frac{v^2}{v_n^2} \frac{dv}{v_n} \exp\left(-\frac{v^2 + 2\Delta\Phi}{v_n^2}\right). \quad (6.11)$$

7. Число зіткнень і довжина вільного пробігу молекул

Як і раніше, вважатимемо газ ідеальним. Відомо, що швидкості теплового руху молекул газу становлять сотні метрів за секунду. Проте макроскопічні відстані, які проходять окремі молекули, досить малі. Річ у тому, що в реальних умовах молекули газу рухаються не прямолінійно, як

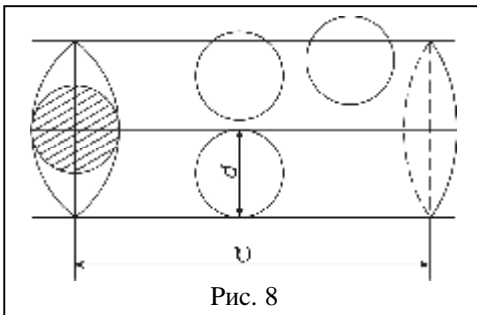


Рис. 8

при витіканні газу в пустоту, а зигзагоподібно внаслідок численних зіткнень між собою. Через велике число молекул на зигзагоподібних шляхах немає порівняно великих прямолінійних відрізків. Тому природно говорити про середню довжину вільного пробігу молекул l і середнє число зіткнень за одиницю часу z . Зіткнення молекул відіграють

вирішальну роль у всіх процесах в газах. Вони визначають встановлення рівноважних станів, максвеллівський розподіл молекул за швидкостями і т. ін.

Визначимо величину l , виходячи з моделі, що молекула ідеального газу є абсолютно пружна гладка куля діаметра d . Враховуватимемо лише парні зіткнення молекул. Зазначимо, що із зменшенням густини газу роль всіх зіткнень, крім парних, різко зменшується. Приймемо, що молекули газу рівномірно розподілені по об'єму, об'ємна концентрація молекул газу – n_0 .

Під середньою довжиною пробігу молекул l розумітимемо середню відстань, яку проходить молекула між двома послідовними зіткненнями. Далі припустимо, що всі молекули газу, крім однієї, що рухаються прямолінійно, перебувають в стані спокою. Тоді дана молекула за 1 с пройде відстань, яка чисельно дорівнює v , і зіткнеться з усіма молекулами, які знаходяться в об'ємі циліндра з площею основи πd^2 і висотою v (рис. 8). Об'єм такого

циліндра $\pi d^2 v$. Середнє число зіткнень молекул z при цьому дорівнює числу молекул газу в об'ємі циліндра – $\pi d^2 n v$. Інакше кажучи, зіткнення даної молекули відбуватимуться тільки з тими молекулами, центри яких знаходяться від центра даної молекули на відстанях, що не перевищують d . Зазначимо, що рух молекули не є прямолінійним, він зигзагоподібний, а циліндр (рис. 8) насправді подібний до колінчастої труби. Проте це не змінює результатів розрахунку. Ми уявно «випрямили» ламаний циліндр.

Дальше уточнення розрахунку величини l вимагає врахування швидкостей руху інших молекул. Це досягається зміною абсолютної швидкості молекул v відносно стінок посудини і швидкістю u відносно тих молекул, з якими вона стикається. Взявши до уваги максвелівський розподіл молекул за швидкостями, можна показати, що $v_{\text{відн}} = \sqrt{2}v$. Тоді маємо

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} \quad (7.1)$$

і для величини l за довільний час t дістаємо

$$\bar{l} = \frac{\bar{z}t}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (7.2)$$

Величину $\sigma = \frac{\pi d^2}{4}$ називають ефективним поперечним перерізом

даного процесу. Вона не має суто геометричного змісту, хоч і вимірюється в одиницях площі. Вона має ймовірнісний характер і визначає відношення числа реалізованих зіткнень в шарі газу одиничної площі і рдиничної довжини до числа всіх можливих зіткнень. Якщо ефективний переріз великий, то це не означає, що молекула «велика», а свідчить про велику ймовірність зіткнення. Ефективний поперечний переріз для однакових молекул в різних умовах і різних процесах може бути неоднаковим.

Для ілюстрації величини l наведемо такі дані: для азоту при нормальних умовах $l \approx 0,6 \cdot 10^{-7}$ м. Це приблизно в 1000 разів більше від розмірів молекул. Отже, і час «взаємодії» молекул під час зіткнень в стільки ж разів ($1/d$) менший від часу їхнього вільного руху. Отже, зіткнення навіть при атмосферному тиску є досить рідкісним явищем.

Як видно з формули (7.2), $\bar{l} \cong \frac{1}{p}$ (при $T = \text{const}$ $p \sim n$). При відповідних

величинах p значення l можуть зрівнятися з розмірами посудини, в якій знаходиться газ. З формули (7.2) випливає, що величина l молекули залежить також від її діаметра. Точні розрахунки і експеримент показують, що визначальним є при цьому так званий ефективний діаметр, який залежить від температури. За Сазерлендом ця залежність виражається формулою

$$d = d_0 \sqrt{1 + \frac{C}{T}}, \quad (7.3)$$

де d_0 – величина, яку можна розглядати як істинний діаметр молекули; C – стала Сазерленда. Вона при $n = const$ дорівнює температурі, для якої l зменшується вдвоє порівняно з величиною, що відповідає нескінченно великій температурі ($T = \infty$).

Отже, з підвищенням температури ефективний діаметр молекули зменшується, тобто величина l зростає.

Вперше чисельно визначив величину l Д. Максвелл у 1860 р., вимірюючи коефіцієнт внутрішнього тертя. Перші прямі вимірювання величини l здійснили в 1920 р. М. Борн і Е. Борман.

8. Теплопровідність газів

У встановленні термодинамічної рівноваги в газах важливу роль відіграють явища (процеси) дифузії, внутрішнього тертя, теплопровідності. Вони призводять до вирівнювання густин, припинення макроскопічного переміщення речовини, вирівнювання температури. Такі явища зумовлені тепловим рухом молекул і називаються явищами переносу, оскільки вони пов'язані з перенесенням маси (дифузія), імпульсу (внутрішнє тертя) і енергії (теплопровідність). У лінійному наближенні вони пропорційні градієнтам відповідних параметрів системи в нерівноважному стані.

Теплопровідність – це молекулярне перенесення енергії в суцільному середовищі, зумовлене градієнтом температури. Теплопровідність – один з видів теплопереносу поряд з конвективним теплообміном та тепловим випромінюванням. Розрізняють стаціонарну ($grad T = const$) та нестаціонарну ($grad T = var$) теплопровідність. Стаціонарна теплопровідність газів

описується законом Фур'є, згідно з яким густина теплового потоку $\frac{dQ}{dt dS}$ пропорційна градієнту температури:

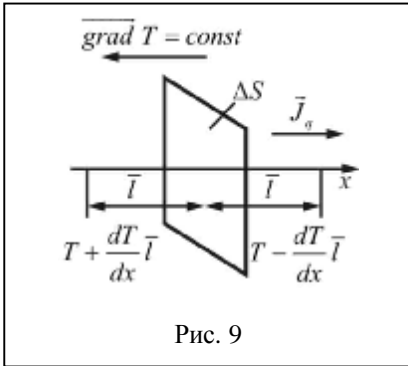
$$J_q = -\lambda grad T, \quad (8.1)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності, який в СІ вимірюється у Вт/(м·К); $\frac{dT}{dx} = grad T$ – градієнт температури для одновимірної задачі; J_q – густина теплового потоку.

Коефіцієнт теплопровідності – фізичний параметр, який характеризує інтенсивність теплопровідності в речовині і чисельно дорівнює густині теплового потоку внаслідок теплопровідності при градієнті температури, що дорівнює одиниці. Знак мінус у (8.1) показує, що напрями векторів J_q та $grad T$ протилежні.

Механізм теплопровідності в газах пов'язаний з хаотичним тепловим рухом молекул. Молекули з більш нагрітих місць газу, під час свого руху при зіткненні з молекулами сусідніх, менш нагрітих місць, передають їм частину

своїєї енергії. У процесі теплопровідності різниці температур в газі вирівнюються. Процес теплопровідності – необоротний.



Виконуємо розрахунок коефіцієнта стаціонарної теплопровідності газів λ на основі молекулярно-кінетичних уявлень. Розглянемо потік теплоти dQ через площадку ΔS , перпендикулярну до осі Ox , вздовж якої підтримується стала різниця температур ($grad T = const$). Температури в точках, що стоять від ΔS на відстанях l (рис. 9), відповідно дорівнюють $T \pm \frac{dT}{dx}l$. Тиски (густина)

в об'ємі газу однакові. Внаслідок рівноймовірності напрямів у газі і при $p = const$ через площадку ΔS в одиницю часу вздовж осі Ox рухається 1/3 загальної кількості молекул. З них половина рухається зліва направо, а половина – справа наліво. Але молекули, які рухаються зліва направо, переносять через ΔS більшу енергію, бо вони приходять з області більш високих температур. Внаслідок цього через площадку ΔS виникає зліва направо потік теплоти $d'Q$, який дорівнює різниці енергій, що переноситься через площадку зліва і справа. За одиницю часу через одиницю площі пройде зліва направо і справа наліво $\frac{1}{6}n\bar{v}$ молекул. Молекули, які приходять до площадки ΔS зліва і справа, приходять з тією енергією, яку вони мали після останнього зіткнення. Середня енергія молекули дорівнює $\frac{i}{2}kT$ (i – число ступенів вільності молекули). Молярна теплоємність газу $C_V = \frac{i}{2}R = \frac{i}{2}kN_A$.

Отже, для середньої енергії молекули маємо $\frac{C_V T}{N_A}$.

Тоді для кількості теплоти, перенесеної через площадку ΔS за час Δt молекулами газу зліва направо, маємо

$$d'Q^+ = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{C_V}{N_A}\left(T + \frac{dT}{dx}l\right)\Delta S\Delta t. \quad (8.2)$$

Аналогічно для кількості теплоти, перенесеної молекулами газу через площадку ΔS за час Dt справа наліво

$$d'Q^- = \frac{1}{6}n\bar{v}\frac{C_V}{N_A}\left(T - \frac{dT}{dx}l\right)\Delta S\Delta t. \quad (8.3)$$

Результуюча кількість теплоти через площадку ΔS за час Δt буде

$$d'Q = \frac{1}{6} n \bar{v} \frac{C_V}{N_A} \cdot 2 \frac{dT}{dx} \bar{l} \Delta S \Delta \tau. \quad (8.4)$$

Враховуючи, що $C_V = \mu c_V$, де c_V – питома теплоємність і μ – молярна маса, а також що $\frac{\mu}{N_A} = m$ – маса молекули і $\rho = mn$ – густина газу, з (8.4)

маємо

$$j_q = \frac{d'Q}{\Delta S \Delta \tau} = \frac{1}{3} \rho \bar{v} c_V \frac{dT}{dx}. \quad (8.5)$$

Порівнюючи (8.1) і (8.5), дістаємо:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} c_V. \quad (8.6)$$

Вираз (8.6) дає наближене значення коефіцієнта теплопровідності газу, оскільки числовий множник залежить від припущень, які прийняті при аналізі зіткнень газових молекул, і взагалі явища теплопровідності.

Зазначимо, що розглядувана нами кінетична теорія враховує тільки парні зіткнення молекул, тому її результати не застосовні для великих густин газу, коли значну роль починають відігравати потрійні зіткнення. З формули (8.6) випливає, що коефіцієнт λ газів не залежить від тиску, оскільки $p \sim \rho$, а

$\bar{l} \approx \frac{1}{\rho}$. Це підтверджується і дослідними даними. Тільки для досить малих тисків коефіцієнт λ починає зменшуватися при зменшенні тиску.

Аналіз формули (8.6) показує, що коефіцієнт $\lambda \sim v$, тобто повинен зростати з підвищенням температури (\sqrt{T}). Насправді коефіцієнт λ зростає з підвищенням температури дещо швидше, ніж \sqrt{T} в результаті зростання l і c_V .

Різні уточнення молекулярно-кінетичної теорії, які пов'язані з урахуванням «реальності» газів, тобто врахуванням власного об'єму молекул і силової взаємодії між ними, а також багатоатомності молекули, не приводять до зміни структури формули $\lambda = f \rho \bar{v} c_V$, де f – числовий коефіцієнт.

За формулою (8.6) на основі експериментальних значень коефіцієнта λ , та величини v і c_V можна провести оцінку розмірів (діаметрів) молекул. При цьому встановлено, що розміри молекул більшості газів є величини одного порядку.

Різниця в значеннях коефіцієнта λ , різних газів пов'язана в основному з різницями величини v , які в свою чергу при $T = const$ залежать від маси їхніх молекул. На основі цього слід чекати, що коефіцієнти λ легких газів повинні бути більшими порівняно з важчими газами. Це і підтверджується дослідними даними для деяких газів при нормальних умовах.

Водень, як газ з високою теплопровідністю, широко використовується для охолодження різних промислових агрегатів, коли водяне охолодження з певних причин не може бути використане.

Експериментальне дослідження теплопровідності утруднене впливом вільної конвекції, яка легко виникає в газі. Конвекція – перенесення теплоти разом з переміщенням маси газу під дією сили тяжіння при наявності різниці температур.

Коефіцієнт теплопровідності λ визначає швидкість переносу теплоти.

9. Дифузія газів

Дифузія газів – це процес самовільного вирівнювання густин (концентрацій) у суміші, зумовлений тепловим рухом мікрочастинок. Якщо середовище однокомпонентне, то мова йтиме про самодифузію. Перенесення великих мас газу в результаті конвекційних потоків становить молярний перенос. Вирівнювання густини в газі у процесі дифузії здійснюється внаслідок перенесення маси в напрямі зменшення густини. Дифузія – процес необоротний. Взагалі процес дифузії нестационарний, бо при цьому відбувається вирівнювання різниць густин. Штучно можна створити і стаціонарну дифузію, певним чином підтримуючи сталими різниці густин в газі. Розглянемо стаціонарну самодифузію в газах.

Основним дослідним законом самодифузії є закон Фіка, згідно з яким поверхнева густина потоку маси j_m пропорційна градієнту густини $\frac{d\rho}{dx}$:

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx}, \quad (9.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії (самодифузії), його одиниця в СІ – m^2/s .

Коефіцієнт дифузії залежить від фізико-хімічних властивостей речовини, яка дифундує, і властивостей інших компонент системи. При значних густинах він також залежить і від густини.

Закон Фіка в першому наближенні справджується і для конденсованих тіл (рідин і твердих тіл та їхніх розчинів).

Розглянемо з молекулярно-кінетичної точки зору стаціонарну самодифузію в хімічно однорідному (однокомпонентному) газі, в якому немає градієнтів температури. Газ перебуває в стані спокою, тобто відсутні конвективні молярні потоки. Вважатимемо, що в моделі газу його молекули – жорсткі гладенькі кулі, між якими реалізуються лише парні зіткнення без зміни їхнього внутрішнього стану.

Обчислимо масу газу dm , що переноситься через площадку ΔS за час Δt в напрямі осі Ox при наявності в газі сталого градієнта густини $\frac{d\rho}{dx} = const$ (рис. 10). Зважаючи на рівноймовірність напрямів, вздовж осі Ox рухається

1/3 загальної кількості молекул, причому половина з них рухається справа наліво (-) і половина зліва направо (+).

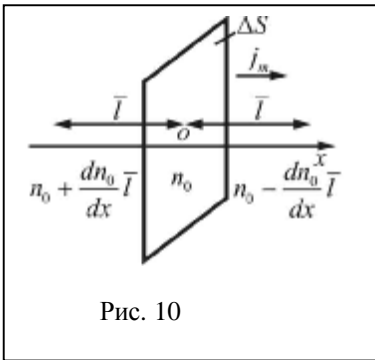


Рис. 10

У цьому разі в об'ємі газу підтримується стала різниця концентрацій з обох сторін площадки ΔS . Тому виникає дифузійний потік маси вздовж осі Ox , який визначається різницею між кількістю молекул, що проходять через 1 м^2 площадки ΔS за одиницю часу зліва направо (N^+) і справа наліво (N^-). Площадка ΔS розміщена перпендикулярно до осі. Концентрації молекул, які утворились перед останніми зіткненнями біля площадки, відповідно $n + \frac{dn}{dx} \bar{l}$ та

$n - \frac{dn}{dx} \bar{l}$. Тоді кількості молекул, що переносяться через площадку ΔS за час $\Delta \tau$ зліва направо і справа наліво,

$$N^+ = \frac{1}{6} \left(n + \frac{dn}{dx} \bar{l} \right) \bar{v} \Delta S \Delta \tau, \quad (9.2)$$

$$N^- = \frac{1}{6} \left(n - \frac{dn}{dx} \bar{l} \right) \bar{v} \Delta S \Delta \tau. \quad (9.3)$$

Результуючий перенос маси газу через площадку ΔS за час $\Delta \tau$

$$dM = m dN = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta \tau, \quad (9.4)$$

де m – маса молекули; ρ – густина газу.

Тепер дістанемо:

$$j_m = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} \frac{d\rho}{dx}. \quad (9.5)$$

Порівнюючи (9.1) і (9.5), маємо:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l}. \quad (9.6)$$

З (9.6) випливає, що коефіцієнт самодифузії газу D обернено пропорційний тиску, тому що $\bar{l} \approx 1/n$, а $n \sim p$ і пропорційний \sqrt{T} ($\bar{v} \sim \sqrt{T}$). Більш строгий аналіз вимагає врахування залежності l від температури T .

Практично і теоретично важливим є питання про час вирівнювання в газі дифузійним шляхом густини – час релаксації. Цей час повинен визначатися кінетичним параметром середовища відносно швидкості вирівнювання густини – коефіцієнтом дифузії D і лінійними його розмірами L . Виходячи з розмірностей величин D і L , з них можна дістати лише одну

комбінацію, яка б мала розмірність часу. L^2/D . Отже, час релаксації в області з лінійними розмірами L пропорційний квадратові цих розмірів і обернено пропорційний коефіцієнту дифузії $T = L^2/D$.

Для суміші газів характерна взаємна дифузія. Такі суміші використовуються в багатьох технологічних процесах як спеціальні середовища, а також для дихання під водою, під землею, у висотних та космічних польотах тощо.

Коефіцієнт взаємної дифузії D_{12} одного компонента газової суміші в інший визначається таким виразом:

$$D_{12} = \frac{1}{3} \left(\frac{\rho_2}{\rho} \bar{v}_1 \bar{v}_2 + \frac{\rho_1}{\rho} \bar{v}_2 \bar{v}_1 \right), \quad (9.7)$$

де індекси 1 і 2 стосуються першого та другого компонентів суміші; ρ_1/ρ і ρ_2/ρ – відносні концентрації компонентів; ρ – густина суміші. При

$$\frac{\rho_1}{\rho} \ll 1 \quad \frac{\rho_2}{\rho} \rightarrow 1 \quad i \quad D_{12} = D = \frac{1}{3} \bar{v}_1 \bar{l}_1.$$

Таким чином, структура коефіцієнта самодифузії D_{12} характерна і для суміші газів, якщо концентрація одного з компонентів незначна.

Крім ізотермічної дифузії газів у багатьох фізичних явищах велику роль відіграє термодифузія. Вона зумовлена наявністю в газовій суміші (розчині) градієнта температури. Мова йде про виникнення в газовій суміші $grad C$ при наявності $grad T$.

10. Внутрішнє тертя в газах

Внутрішнє тертя – це властивість газів, яка характеризується опором їхньої течії під дією зовнішніх сил. Внутрішнє тертя, як явище, є переносом імпульсу тепловим рухом мікрочастинок у газі з неоднорідним розподілом швидкостей. Мова йде про процес, який намагається вирівняти швидкості течії газу в різних місцях його потоку. Він є, наприклад, причиною поступового затухання вітру або бурі. Сила внутрішнього тертя в газах, як

відомо з механіки, визначається за законом Ньютона

$$F = \eta \frac{dv}{dx} \Delta S, \quad (10.1)$$

де η – динамічна в'язкість або коефіцієнт внутрішнього тертя; dv/dx – градієнт швидкості; ΔS – площа поверхні шару газу.

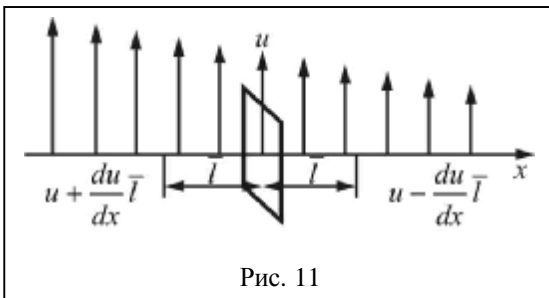


Рис. 11

Виконаємо розрахунок коефіцієнта внутрішнього тертя газів на основі молекулярно-кінетичних уявлень. Розглянемо площадку ΔS , розміщену

перпендикулярно до осі Ox , вздовж якої напрямлений градієнт швидкості течії шарів газу du/dx (рис. 11).

Взаємодія сусідніх шарів газу здійснюється перенесенням імпульсу з одного шару до іншого. Механізм внутрішнього тертя газу зумовлений перенесенням імпульсу з одного шару в інший. Величина потоку імпульсу, перенесеного тепловим рухом молекул з швидкістю v в одиницю часу через площадку ΔS , дорівнюватиме різниці імпульсів, що переносяться молекулами через площадку зліва і справа. Виходячи з рівномірності напрямів у газі, маємо, що площадку ΔS зліва направо і справа наліво проходить $\frac{1}{6}n$ молекул. Імпульс окремої молекули, який вона переносить через ΔS , тобто на відстані середньої довжини вільного пробігу \bar{l} .

Тоді імпульс K , перенесений через площадку ΔS зліва направо за час $\Delta\tau$,

$$K^+ = \frac{1}{6}nm\bar{v}\left(u + \frac{du}{dx}\bar{l}\right)\Delta S\Delta\tau. \quad (10.2)$$

Аналогічно для випадку справа наліво дістаємо

$$K^- = \frac{1}{6}nm\bar{v}\left(u - \frac{du}{dx}\bar{l}\right)\Delta S\Delta\tau. \quad (10.3)$$

Для результуючого потоку імпульсу через площадку ΔS за час $\Delta\tau$ маємо

$$\Delta K = K^+ - K^- = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{l}\frac{du}{dx}\Delta S\Delta\tau = F\Delta\tau. \quad (10.4)$$

Порівнюючи (10.4) з законом Ньютона (10.1), дістаємо

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{l} = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{l}. \quad (10.5)$$

11. Перше начало термодинаміки

Перший закон термодинаміки – це окремий випадок закону збереження і перетворення енергії в застосуванні до систем, в яких суттєву роль відіграє тепловий рух.

Предмет термодинаміки становить дослідження закономірностей різноманітних явищ, зумовлених тепловим рухом у макроскопічних системах поблизу стану рівноваги в них без аналізу мікроскопічної будови тіл системи. Мова тут іде про класичну, або рівноважну, термодинаміку.

Довільна термодинамічна система складається з величезної кількості частинок, які рухаються і взаємодіють між собою. Їхня енергія називається енергією системи. Вона поділяється на внутрішню та зовнішню.

У термодинаміці розглядають тільки системи, які перебувають у стані макроскопічного спокою, тобто не розглядаються кінетична енергія руху

системи як цілого та зміна її потенціальної енергії внаслідок такого руху. Отже, в термодинаміці розглядається тільки внутрішня енергія – повний запас енергії системи, яка перебуває, в стані макроскопічного спокою. Внутрішня енергія системи має мікроскопічну природу. Остання в першому наближенні визначається: кінетичною енергією поступального та обертального руху молекул як цілого; потенціальною енергією взаємодії молекул; кінетичною та потенціальною енергією коливального руху атомів в молекулах; внутрішньоатомною та внутрішньоядерною енергіями.

Взагалі зміна енергії системи однозначно пов'язана з виконуваною нею певною роботою. Зміна внутрішньої енергії системи відбувається також у процесі теплообміну. Це ускладнює визначення внутрішньої енергії. Зважаючи на це, скористаємося адіабатним процесом. Елементарна робота повинна виражатися повним диференціалом деякої однозначної функції стану системи, яка і являє собою її внутрішню енергію U :

$$d'A_{ad} = -dU . \quad (11.1)$$

Знак мінус вказує на те, що робота виконувана системою, є додатною і внутрішня енергія при цьому повинна зменшуватись. Дослід показує, що перехід від одного стану системи до іншого можна реалізувати адіабатним процесом, принаймні в одному напрямі. Тоді рівняння (11.1) можна проінтегрувати між двома довільними станами системи, що дає

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -\int_1^2 d'A_{ad} = -A_{12}^{ad} . \quad (11.2)$$

Якщо покласти $U_1 = const$ і ввести позначення $U_2 = U$, то дістанемо

$$U = -\int d'A_{ad} + C . \quad (11.3)$$

Отже, за допомогою адіабатного процесу внутрішню енергію термодинамічної системи можна визначити з точністю до адитивної сталої. Отже, при термодинамічних процесах частина внутрішньої енергії залишається незмінною. Введене означення внутрішньої енергії зводиться до фундаментального твердження, що внутрішня енергія системи є однозначною функцією її стану.

Виходячи з мікроскопічної структури внутрішньої енергії, встановлюється така її фундаментальна властивість, як адитивність

$$U = \sum_{i=1}^n U_i . \quad (11.4)$$

Для практичних задач важливим є саме інформація про зміну внутрішньої енергії. Внутрішня енергія є функцією стану системи, яка характеризується тим, що її приріст у будь-якому процесі дорівнює сумі теплоти, наданої системі, та роботи, виконаної над нею.

Внутрішня енергія ідеального газу. Повна внутрішня енергія системи визначається сумою кінетичної та потенціальної енергії:

$$U = \sum W_k + \sum W_n . \quad (11.5)$$

Обчислимо внутрішню енергію ν молів ідеального одноатомного газу. Оскільки для ідеального газу ми нехтуємо будь-якою взаємодією молекул, крім пружної, то це означає, що його потенціальна енергія дорівнює нулю ($E_n = 0$). Отже, внутрішня енергія U є сумою кінетичних енергій поступального руху всіх молекул (або атомів). Тобто

$$U = \sum W_k , \quad (11.6)$$

або

$$U = \sum W_k = N \frac{mu^2}{2} , \quad (11.7)$$

де N – повне число молекул системи. Далі, використовуючи формулу (2.11), отримаємо, що

$$U = \frac{3}{2} NkT . \quad (11.8)$$

Якщо праву частину формули (11.8) помножимо і поділимо на N_A , то отримаємо:

$$U = \frac{3}{2} \nu RT , \quad (11.9)$$

де $R = N_A k$ – універсальна газова стала, $\nu = N / N_A$ – число молів ідеального газу. Таким чином, внутрішня енергія ідеального газу є лише функцією від температури. Ще раз зауважимо, що оскільки внутрішня енергія системи (в даному випадку ідеального газу) є лише функцією стану, то зміна її внутрішньої енергії під час переходу системи з одного стану в інший повністю визначається величинами енергії у початковому та кінцевому станах. Ця зміна не залежить від значень енергії в проміжних станах системи.

Зробимо аналіз понять теплоти (або кількості теплоти) та роботи. Зміна стану термодинамічної системи може бути реалізована внаслідок зовнішніх взаємодій, які можна поділити на дві суттєво відмінні групи. Перша група охоплює процеси, пов'язані з макроскопічним переміщенням тіл, які оточують систему. Ця група процесів називається макроскопічною роботою або просто роботою. Система виконує відмінну від нуля роботу тільки при переміщенні зовнішніх тіл, при цьому спостерігається передача енергії (робота розширення газу в пустоту дорівнює нулю). Величина енергії, що передається, не залежить від температури тіл і не пов'язана з перенесенням речовини. Робота при різних процесах, має різні конкретні вирази. В загальному вигляді

$$d'A = \mathbf{F} d\mathbf{s} . \quad (11.10)$$

Поняття роботи і енергії тісно пов'язані між собою, хоч між ними і є суттєва відмінність. Робота є характеристикою процесу зміни форми руху, а не стану системи. (Випадки, розглядувані в механіці та електростатиці, коли робота не залежить від виду процесу, є винятком).

Друга група охоплює процеси, не пов'язані з макроскопічними переміщеннями, тобто зі змінами зовнішніх параметрів. Ці процеси називаються теплообміном. Величина енергії, яка передається від однієї системи до іншої при теплообміні, називається кількістю теплоти ($d'Q$). В СІ кількість теплоти вимірюється в джоулях (Дж).

Кількість теплоти – кількісна міра теплообміну, яка в силу історичних традицій пов'язана з теорією теплечю.

Отже, теплота і робота мають ту загальну властивість, що вони існують лише в процесі передачі, а чисельне значення їх суттєво залежить від виду цього процесу. Про теплоту і роботу можна вести мову лише як про процес, а не про запас. Зовсім позбавлений змісту вислів: “система містить, наприклад, 100 Дж теплоти”. Проте між поняттями теплоти і роботи є якісно принципово важлива відмінність. Робота – це макрофізична форма передачі енергії впорядкованого руху, а теплота – сукупність мікрофізичних процесів передачі енергії.

Першим законом (началом) термодинаміки називають закон збереження і перетворення енергії в застосуванні до явищ, пов'язаних з тепловим рухом. Його було встановлено в результаті широких експериментальних та теоретичних досліджень у галузі фізики, хімії, встановлення еквівалентності теплоти і роботи. Загальне рівняння першого закону термодинаміки можна вивести узагальненням рівняння (11.1). При довільному неадіабатному процесі зміна внутрішньої енергії термодинамічної системи відбувається не тільки в результаті виконаної елементарної роботи, а й внаслідок теплообміну.

$$dU = -d'A + d'Q. \quad (11.11)$$

Рівняння (11.6) – найбільш раціональна форма запису першого закону термодинаміки в диференціальній формі для елементарних процесів.

Зауважимо, що на відміну від внутрішньої енергії U кількість теплоти Q і виконана робота A не є функціями стану. Взагалі величини Q і A залежать від способу переходу системи з одного стану в інший. Тому у рівнянні (11.6) і в попередніх виразах dU є повним диференціалом, а $d'Q$ і $d'A$ не є повними диференціалами відповідних величин.

Для багатьох практичних задач рівняння (11.6) доцільно записувати у такому вигляді:

$$d'Q = dU + d'A. \quad (11.12)$$

Ця форма ефективна, наприклад, для задач теплотехніки.

Інтегруючи (11.7) між двома фіксованими станами довільної системи, дістанемо рівняння першого закону в інтегральній формі

$$Q = (U_2 - U_1) + A. \quad (11.13)$$

Зокрема, для колових процесів (циклів), тобто процесів, коли кінцевий стан системи збігається з початковим, маємо

$$Q = A. \quad (11.14)$$

тобто кількість теплоти, яку дістає система за цикл, повністю іде на виконання еквівалентної роботи.

В літературі відомі різні формулювання першого закону термодинаміки. Наведемо деякі з них.

1. *Неможливість створення або зникнення енергії. Звичайно, принципове значення першого закону термодинаміки полягає не просто в констатації збереження енергії, а й у фіксації взаємоперетворюваності всіх видів енергії.*

2. *Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможлива машина, що діє періодично, яка виконувала б роботу без одержання енергії ззовні або виконувала б більшу роботу, ніж одержана ззовні енергія.*

3. *Зміна внутрішньої енергії довільної системи дорівнює сумі кількості теплоти і роботи.*

12. Теплоємність газів. Поняття про квантову теорію теплоємності газів

Теплоємність – це фізична величина, яка дорівнює тій кількості теплоти, яку треба надати тілу, щоб підвищити його температуру на один градус. Теплоємність тіла c обчислюють за формулою

$$c = \frac{dQ}{dT}. \quad (12.1)$$

де dQ – кількість теплоти, наданої тілу; dT – підвищення температури тіла.

Питома теплоємність чисельно дорівнює тій кількості теплоти, яка потрібна для підвищення температури одного кілограма даної речовини на один градус, позначається буквою c . Молярна теплоємність чисельно дорівнює тій кількості теплоти, яка потрібна для підвищення температури одного кіломоля речовини на один градус, позначається буквою C . Молярна і питома теплоємності перебувають у такому співвідношенні:

$$c = C/\mu. \quad (12.2)$$

В одиницях СІ питома теплоємність вимірюється в Дж/(кг·К), молярна теплоємність – Дж/(кмоль·К).

Теплоємність тіла взагалі залежить від умов, в яких нагрівається тіло. Для газів насамперед треба розрізняти теплоємність при сталому об'ємі c_V і теплоємність при сталому тиску c_p . Якщо тіло нагрівається при незмінному об'ємі, то вся теплота, що надається тілу, йде на збільшення його внутрішньої енергії: $(\delta Q)_V = dU$. Тому теплоємність будь-якого тіла при сталому об'ємі

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (12.3)$$

У випадку нагрівання газу при сталому тиску теплота, що надається газу, частково йде на збільшення внутрішньої енергії, а частково – на виконання роботи проти зовнішніх сил при розширенні газу. З цих причин теплоємність газу при сталому тиску більша від теплоємності газу при сталому об'ємі на величину зовнішньої роботи, яку газ виконує, розширюючись від нагрівання на один градус:

$$c_p = c_V + A. \quad (12.4)$$

Для одного кіломоля газу робота розширення при ізобаричному нагріванні газу на 1 К чисельно дорівнює універсальній газовій сталій: $A = R$.

$$C_p = C_V + R \text{ або } C_p - C_V = R. \quad (12.5)$$

Це співвідношення називають рівнянням Майєра. Крім значень теплоємностей газу C_p і C_V важливу роль у газових процесах відіграє їх відношення

$$g = C_p / C_V. \quad (12.6)$$

Застосовуючи статистичний метод до вивчення теплових явищ, вдалося теоретично обчислити теплоємність газів. Диференціюючи рівняння внутрішньої енергії одного кіломоля ідеального газу $U = \frac{i}{2} RT$ можна знайти молярну теплоємність газу при сталому об'ємі, а саме:

$$C_V = \frac{i}{2} R, \quad (12.7)$$

де i – число ступенів вільності молекули даного газу.

Знаючи теплоємність при сталому об'ємі, з рівняння Майєра (12.5) знайдемо молярну теплоємність газу при сталому тиску

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (12.8)$$

З виразів (12.7) і (12.8) знаходимо відношення теплоємностей

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (12.9)$$

Беручи до уваги, що $R = 8,32 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К), за формулами (12.7), (12.8), (12.9) можна обчислити теплоємності газів C_V і C_p та їх відношення γ , а саме:

а) для одноатомних газів $i = 3$: $C_V = \frac{3}{2} R$, $C_p = \frac{5}{2} R$, $g = \frac{5}{3} = 1,67$;

б) для двохатомних газів $i = 5$: $C_V = \frac{5}{2} R$, $C_p = \frac{7}{2} R$, $g = \frac{7}{5} = 1,40$;

в) для багатоатомних газів $i = 6$: $C_V = \frac{6}{2}R$, $C_p = \frac{8}{2}R$, $g = \frac{8}{6} = 1,33$.

Для багатоатомних газів спостерігаються значні розходження теоретичних даних з дослідними. Значно більші дослідні значення теплоємностей дають підставу думати, що багатоатомним молекулам властиві ще ступені вільності коливальних рухів, які не враховувалися в теорії. За теорією теплоємність газів не повинна залежати від температури; досліди показали, що теплоємності всіх речовин з підвищенням температури зростають, а при низьких температурах дуже зменшуються.

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

Енергія обертального й коливального рухів молекул квантована, тобто вона може набувати лише окремих (дискретних) значень. Неперервно може змінюватися тільки енергія поступального руху молекул. Кванти енергії обертального руху приблизно разів у десять менші від квантів енергії коливального руху атомів молекули (у стільки разів частота обертання менша від частоти коливання молекули). Це означає, що легше збуджуються обертальні рухи молекул, ніж коливальні. Збудження обертального і коливального рухів залежить від величини середньої енергії молекул w , отже, від температури більше атомів молекул приводиться в коливальні рухи і теплоємність газу зростає.

13. Політропні процеси

Політропний процес – це процес в ідеальному газі, що характеризується довільною сталою теплоємністю ($C = const$). За першим законом термодинаміки та іншими законами маємо

$$CdT = C_V dT + pdV = C_V dT + RT \frac{dV}{V} = C_V dT + (C_p - C_V) T \frac{dV}{V}.$$

(13.1)

Розділивши змінні, дістаємо $\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = 0$. (13.2)

Після інтегрування (13.2) маємо

$$TV^{\frac{C_p - C_V}{C_V - C}} = const.$$
(13.3)

Позначивши

$$\frac{C_p - C}{C_V - C} = n, \quad -\infty \leq n \leq +\infty$$
(13.4)

дістаємо $\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = n - 1$, і далі

$$TV^{n-1} = const. \quad (13.5)$$

Це рівняння є рівнянням політропи для ідеальних газів, де n – показник політропи.

На основі рівняння Менделєєва – Клапейрона можна дістати дві інші еквівалентні форми рівняння політропи

$$T^n p^{1-n} = const, \quad (13.6)$$

$$pV^n = const. \quad (13.7)$$

Розглянемо деякі випадки політропного процесу.

Ізобарний процес ($C = C_p$, $n = 0$). З формул (13.4) і (13.6) маємо

$$p = const; \quad \frac{V}{T} = const \quad (\text{закон Гей-Люссака}).$$

Ізотермічний процес ($C = \pm \infty$; $n = 1$), $pV = const$ (закон Бойля-Маріотта).

$$\text{Адіабатичний процес} \quad \left(C = 0; \quad n = \gamma = \frac{C_p}{C_V} \right), \quad TV^{\gamma-1} = const,$$

(рівняння Пуассона).

Ізохорний процес ($C = C_V$; $n \rightarrow \infty$). Тоді, підносячи (13.6) до степеня

$$\frac{1}{\gamma} \text{ і переходячи до змінних } p, T, \text{ дістаємо}$$

$$\frac{p}{T} = const \quad (\text{закон Шарля}).$$

Розглянуті процеси (ізотермічний, адіабатний, політропний, ізохорний та ізобарний) вважаються основними у термодинаміці. Рівняння ізотермічного, ізохорного та ізобарного процесів виводять безпосередньо з рівняння стану. Рівняння адіабатного та політропного процесів не можна дістати, користуючись лише термічним рівнянням стану. Потрібно ще знати рівняння першого закону термодинаміки разом з калоричним рівнянням стану, тобто рівнянням, яке виражає залежність однієї з калоричних величин – внутрішньої енергії – від основних параметрів системи. Калоричне рівняння стану має вигляд $U = U(T, V)$, зокрема для ідеального газу $U = C_V T + U_0$. З рівняння (13.4) маємо

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n-1} \quad (13.8)$$

Звідси дістаємо, що додатним теплоємностям ($C > 0$) відповідають значення політропи в інтервалах $-\infty < n < 1$ і $g < n < \infty$, а від'ємним теплоємностям ($C < 0$) – інтервал $1 < n < g$. В останньому випадку система

виконує роботу внаслідок поглинання теплоти і зменшення внутрішньої енергії $d'Q > 0$ і одночасно $d'Q < d'A$, тоді $dT < 0$ і $C = \frac{d'Q}{dT} < 0$.

Політропні процеси використовуються в техніці для пояснення різних енергетичних циклів компресорних машин. Вони мають велике значення для теорії будови зірок.

Теплоємність політропного процесу C може набувати найрізноманітніших значень від $+\infty$ до $-\infty$. Теплоємність C для кожного показника політропи можна визначити з формули (13.4). Якщо політропний процес подати в логарифмічних координатах lgp, lgV , то можна досить просто визначити показник політропи n . Логарифмуючи рівняння (13.7), маємо $lgp + nlgV = const$. Це рівняння прямої в координатах lgp і lgV , а показник політропи n дорівнює тангенсу кута нахилу прямої до осі абсцис.

14. Рівноважні процеси. Адіабатний процес

Всі процеси, які розглядаються в термодинаміці, можна поділити на рівноважні і нерівноважні. Рівноважними називають процеси, які являють собою неперервну послідовність рівноважних станів системи. Нерівноважним називається процес, при реалізації якого система не перебуває в рівноважному стані. При цьому різні частини системи мають різні температури, тиски, густини тощо. Довільний реальний процес повною мірою – це нерівноважний процес.

Рівноважний процес – це ідеалізація. Будь-яка ідеалізація правомірна лише в певних межах, вона призначена для дослідження тільки певних проблем. Процес буде рівноважним, якщо всі параметри системи змінюються фізично нескінченно повільно і система весь час перебуває в рівноважних станах. Звичайно, такий процес підтримується тільки під дією зовнішніх дій, ізоляція системи від навколишнього середовища швидко його припиняє.

Фізично нескінченно повільною зміною певного параметра системи називають таку його зміну з часом, коли швидкість значно менша середньої швидкості зміни цього параметра при релаксації. Якщо параметр a змінився на величину Δa , а τ – час релаксації, то

$$\frac{da}{d\tau} \ll \frac{\Delta a}{\tau} \quad (14.1)$$

Серед рівноважних процесів важливу роль у теоретичному і практичному аспектах відіграє адіабатний процес, який відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем. Розглянемо адіабатний процес з ідеальним газом. Адіабатне розширення або стискання газу можна здійснити, поміщаючи його в циліндр з нетеплопровідними стінками і поршнем, досить повільно переміщаючи поршень назовні або всередину циліндра. Стан системи при адіабатному процесі можна змінити тільки за допомогою зміни зовнішніх параметрів. Для цього процесу характерним є те, що газ весь час

залишається під зовнішнім тиском, який дорівнює пружності газу. Другою умовою адиабатного процесу є теплоізоляваність газу від навколишнього середовища.

Перша умова може бути реалізована при достатній повільності процесу, при якій встигає встановлюватися теплова рівновага, що відповідає тому об'ємові, який в цей момент займає газ. Практично умова “достатньої повільності” порушується тільки при швидкостях руху поршня, близьких до швидкості звуку в газі. Тому при реалізації адиабатного процесу на практиці визначальною стає умова теплоізоляції, яка крім високих теплоізоляційних властивостей циліндра і поршня вимагає підвищеної швидкості процесу, що забезпечив би відсутність теплообміну з навколишнім середовищем. Звичайно, реалізація адиабатного процесу повинна узгоджуватися з умовою “достатньої повільності” процесу. Для адиабатного процесу рівняння першого закону термодинаміки має вигляд

$$dU + d'A = 0. \quad (14.2)$$

Звідси $d'A = -dU$. Отже, система виконує роботу внаслідок зменшення внутрішньої енергії.

Для ідеального газу маємо

$$pdV = -C_V dT. \quad (14.3)$$

Звідси видно, що при адиабатному розширенні ідеального газу його температура зменшується, а при стисканні відповідно підвищується.

Для виведення рівняння адиабатного процесу перетворимо рівняння (14.3), оскільки $p = \frac{RT}{V}$ маємо:

$$-C_V dT = RT \frac{dV}{V} \quad \text{або} \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}. \quad (14.4)$$

Взявши C_V для відповідного інтервалу температур сталою величиною і проінтегрувавши (14.4), дістанемо

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}}.$$

Оскільки $\frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$, то

$$TV^{\gamma-1} = const. \quad (14.5)$$

Рівняння (14.5) називається рівнянням Пуассона. Комбінуючи його з рівнянням Клапейрона, дістанемо

$$pT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = const \quad \text{і} \quad pV^\gamma = const, \quad (14.5a)$$

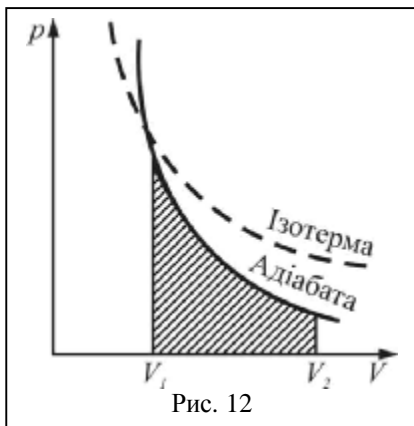


Рис. 12

де $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – показник адиабати, або коефіцієнт Пуассона.

При ізотермічному розширенні газу його тиск зменшується обернено пропорційно об'єму в першій степені. При адиабатному розширенні тиск зменшується обернено пропорційно V^γ . Хід адиабати більш крутий порівняно з ізотермою (рис. 12). Це пояснюється фізично тим, що при адиабатному розширенні зменшення тиску зумовлене не тільки збільшенням його об'єму, а й зменшенням температури.

На основі адиабатного розширення газів можна пояснити зміну температури з висотою. Основною причиною зміни температури є конвекційні потоки в тропосфері, які неперервно переміщують повітря з нижчих шарів у вищі та з вищих у нижчі. Коли повітря піднімається у верхні шари з низьким тиском, то воно розширяється. Це розширення можна вважати адиабатним через те, що повітря поганий провідник тепла і тепло від навколишнього повітря досить погано передається повітрю, яке піднімається. Аналогічно повітря, що опускається в нижні шари з верхніх, адиабатно стискається і нагрівається. Адиабатні процеси спостерігаються в двигунах внутрішнього згоряння. Адиабатний стиск робочої суміші повітря відбувається в двигуні Дізеля. Адиабатне розширення – один із способів одержання низьких температур.

15. Робота при ізопроцесах ідеального газу

Серед численних практичних застосувань термодинаміки (розрахунки теплових двигунів, холодильних машин і т. п.) найчастіше мають справу з ізопроцесами в газах. Розглянемо роботу, виконувану газом в ізопроцесах. Ізопроцеси графічно зображують на термодинамічних діаграмах, в яких на осях координат відкладають значення термодинамічних параметрів або функцій стану. В усіх ізопроцесах вважатимемо, що маса газу m , а молекулярна маса M .

Ізохорний процес ($V = const$, $dV = 0$). У першому наближенні ізохорним процесом є нагрівання газу в герметичній товстостінній посудині (об'єм посудини в процесі нагрівання практично незмінний).

Робота газу в ізохорному процесі дорівнює нулю:

$$A_V = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0. \quad (15.1)$$

Тоді з рівняння першого закону термодинаміки маємо

$$d'Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT; \quad (15.2)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1). \quad (15.3)$$

Ізобарний процес – процес, що відбувається при сталому тиску системи ($p = const$). Газ, поміщений у

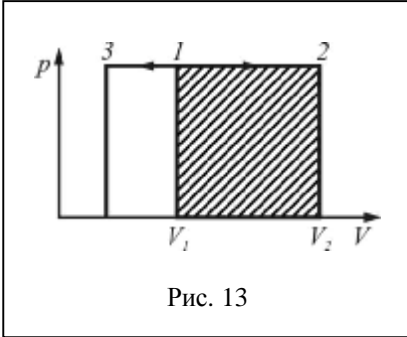


Рис. 13

циліндр з вільно рухомим поршнем, при нагріванні ($dV > 0$, $1 \rightarrow 2$) або при охолодженні ($dV < 0$, $1 \rightarrow 3$) здійснює ізобарний процес (рис. 13). Прикладом ізобарного процесу може бути нагрівання води у відкритій посудині. При цьому тиск залишається сталим і дорівнює атмосферному тиску.

Елементарна робота $d'A = pdV$ в ізобарному процесі є повним диференціалом, оскільки $p = const$, і її

вираз легко інтегрується:

$$A_p = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1).$$

Диференціюючи рівняння Менделєєва – Клапейрона при сталому тиску, дістаємо $pdV = \frac{m}{M} R dT$. Тоді

$$A_p = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1). \quad (15.4)$$

Кількість теплоти, що нею газ обмінюється в ізобарному процесі, при незалежності C_p від температури дорівнює

$$Q_p = \frac{m}{M} (C_V + R)(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1). \quad (15.5)$$

Величина Q_p іде не тільки на збільшення внутрішньої енергії, а й на виконання роботи з розширення газу.

Ізотермічний процес. Для реалізації ізотермічного процесу треба забезпечити ідеальний тепловий контакт між газом та термостатом (тілом, що має сталу температуру). Ізотермічний процес стиску і конденсації спрацьованої пари здійснюється в конденсаторі парової машини. Ізотермічні процеси відбуваються повільно. Всі фазові перетворювання першого роду, наприклад кипіння чистої води у відкритій посудині, – ізотермічні процеси.

Оскільки $dU = 0$, то рівняння першого закону термодинаміки

$$d'Q = d'A. \quad (15.6)$$

Роботу A_T можна визначити, якщо замінити p в рівнянні Клапейрона – Менделєєва:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (15.7)$$

Перепишемо цей вираз так:

$$Q_T = A_T = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (15.8)$$

Виведемо формули для розрахунку роботи при **адіабатному процесі**. З рівності (15.1) для маси m газу, молекулярна маса якого M , маємо

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2). \quad (15.9)$$

Оскільки $C_p = \gamma C_V$; $R = C_p - C_V = C_V(\gamma - 1)$; $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$, то

$$\begin{aligned} A &= \frac{m}{M} \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \\ &= \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right) \end{aligned} \quad (15.10)$$

Графічно роботу подано на рис. 12 площею заштрихованої криволінійної трапеції.

Всі розглянуті вище процеси можна розглядати як окремі випадки більш загального політропного процесу.

16. Цикл Карно. Теорема Карно.

Оборотним називається такий процес, при якому система, проведена в зворотному напрямі, повертається в початковий стан через ті самі проміжні стани, що й в прямому процесі, а стан тіл поза системою залишається незмінним.

Другу групу процесів становлять необоротні процеси. Необоротний процес – це процес, який не можна реалізувати в оберненому напрямі без відповідних змін або в самій системі, або в тілах, що оточують її. Головною ознакою необоротного процесу є компенсація за перебіг в оберненому напрямі. Всі реальні процеси – необоротні. Вони відбуваються із скінченною швидкістю. Отже, вони – нерівноважні. Реальні процеси супроводяться тертям і дисипацією енергії, теплопровідністю при скінченній різниці температур, розширенням без виконання роботи. Типовими необоротними процесами є теплообмін при скінченних різницях температур, дифузія, розширення газу у вакуумі, різні процеси з тертям і т.п. Оборотними

процесами є всі рухи в механіці, що відбуваються без тертя, або електромагнітні без електричного опору. Прикладом оборотного процесу можуть бути незатухаючі коливання матеріальної точки, підвішеної на абсолютно пружній пружині у вакуумі.

Хоч всі реальні процеси і є необоротними, вивчення оборотних процесів має виняткове значення. Воно дає змогу встановити шляхи максимального наближення реальних необоротних процесів до ідеальних оборотних.

Ступінь необоротності реальних процесів різний. Головною ознакою необоротності процесу слід вважати виникнення теплоти дисипації.

У термодинаміці велике теоретичне значення має розгляд колових (замкнених) процесів – циклів. Циклом називають термодинамічний процес, в результаті якого система повертається в початковий стан, тобто кінцевий та початковий стани збігаються. З практичної точки зору цикли цінні тим, що в результаті здійснення їх реалізується процес перетворення теплоти в роботу, тобто вони є основою роботи теплових машин.

У розвитку термодинаміки важливу роль відіграло вивчення спеціального колового процесу – циклу Карно. На початку XIX ст. значний інтерес у загальній теорії теплових машин становили два питання. Чи існує границя послідовного удосконалення машин? Чи існують принципіальні переваги в різних робочих тілах, які використовуються в теплових машинах? Ці питання і хотів розв'язати Карно в своїй праці “Міркування про рушійну силу вогню та про машини, здатні розвивати цю силу”.

Потрібно було пов'язати процес переходу теплоти від одного тіла до іншого з перетворенням теплоти і встановити кількісні співвідношення між цими процесами. Це було зроблено за допомогою циклу Карно який є оборотнім циклом. Він складається з двох адіабатних і двох ізотермічних процесів. Цикл Карно може здійснювати довільне пружне робоче тіло.

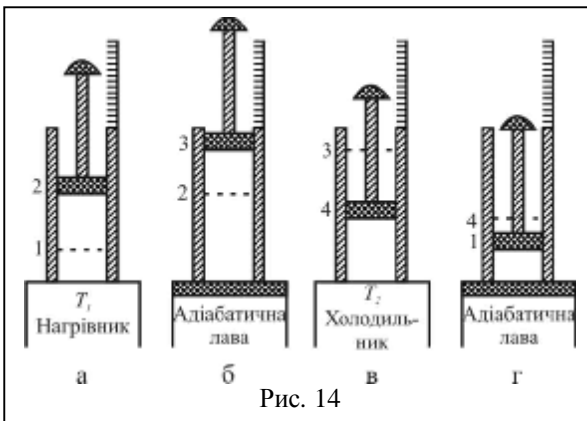


Рис. 14

Цикл Карно – це цикл ідеальної теплової машини. В ній відсутні втрати на теплопровідність, теплове випромінювання, тертя і т. д. Розглянемо оборотний прямий цикл Карно з ідеальним газом. При прямому циклі, який являє собою схему будь-якої теплової машини, що трансформує теплоту в

роботу, відтворююча точка на термодинамічній діаграмі проходить проміжні стани робочого тіла за годинниковою стрілкою. Нехай один моль ідеального газу знаходиться в циліндрі з рухомим невагомим поршнем (рис. 14). У процесі ізотермічного розширення 1–2 газ перебуває в тепловому контакті з термостатом – нагрівачем з температурою $T_1 = const$, від якого газу передається кількість теплоти Q_1 ($Q_1 > 0$).

У процесі адіабатного розширення 2–3 газ теплоізолюється. Циліндр з газом розміщується на адіабатній підставці. Температура газу знижується до T_2 . При ізотермічному стиску 3–4 газ перебуває в тепловому контакті з термостатом – холодильником, температура якого $T_2 = const$ ($T_2 < T_1$). Газ віддає холодильникові кількість теплоти Q_2 ($Q_2 < 0$).

В процесі адіабатного стиску 4–1 циліндр з газом знову теплоізолюється завдяки розміщенню його на адіабатній підставці. Температура газу при цьому підвищується.

За цикл до газу підводиться кількість теплоти Q_1 і передається холодильнику – Q_2 . Термічний коефіцієнт корисної дії

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (16.2)$$

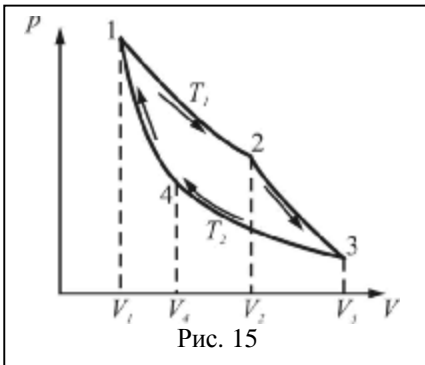


Рис. 15

Корисна робота за цикл $A = Q_1 - Q_2$ дорівнює сумі робіт, виконуваних на окремих процесах циклу, а саме:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}, \quad (16.3)$$

$$A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1, \quad (16.4)$$

$$A_{23} = C_V (T_1 - T_2), \quad (16.5)$$

$$A_{34} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -Q_2, \quad (16.6)$$

$$A_{41} = C_V (T_2 - T_1). \quad (16.7)$$

Додаючи (16.3) – (16.7), дістаємо:

$$A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (16.8)$$

Адіабатні процеси циклу не впливають на загальний результат, оскільки роботи на них однакові і протилежні за знаком.

Тоді

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}. \quad (16.9)$$

Стани 2 і 3 належать одній адіабаті, тому

$$T_1 V_2^{g-1} = T_2 V_3^{g-1}. \quad (16.10)$$

Стани 1 і 4 також належить одній адіабаті, тому

$$T_1 V_1^{g-1} = T_2 V_4^{g-1}. \quad (16.11)$$

Поділивши (16.10) на (16.11) і здобувши корінь степеня $\gamma-1$, дістанемо

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (16.12)$$

Отже,

$$h = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (16.13)$$

Звідси випливає, що термічний ККД оборотного циклу Карно визначається тільки температурами нагрівача і холодильника. Термічний ККД циклу Карно завжди менший від одиниці, оскільки, щоб мати ККД, який дорівнює одиниці, необхідно, щоб $T \rightarrow \infty$ або $T_2 \rightarrow 0$, що нездійсненно.

Ефективність циклу Карно визначається різницею температур $\Delta T = T_1 - T_2$. При $\Delta T \rightarrow 0$ $h \rightarrow 0$ і перетворення теплоти (теплової форми руху) в роботу (механічну форму руху) стає неможливим. Це означає, що для теплової машини обов'язковою є наявність двох термостатів – нагрівача і холодильника.

17. Другий закон термодинаміки

Ідеї другого закону термодинаміки вперше сформулював С. Карно (1824 р.). Максимальний термічний ККД теплової машини не залежить від робочої речовини і повністю визначається граничними температурами. Другий закон термодинаміки, як і перший, є узагальненням дослідних даних.

В 50-ті роки XIX ст. Р. Клаузіус і В. Томсон, розвиваючи ідеї Карно, показали, що його принцип не впливає з першого закону термодинаміки, а виражає другий закон термодинаміки.

Р. Клаузіус: *теплота не може сама собою переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.*

В. Томсон: *не можна побудувати машину, що діє періодично, яка б неперервно перетворювала теплоту в роботу тільки внаслідок охолодження одного тіла, без того, щоб в навколишніх тілах не відбулося одночасно певних залишкових змін.*

Таку гіпотетичну теплову машину В.Ф. Оствальд вдало назвав вічним двигуном другого роду на відміну від вічного двигуна першого роду, який працював би всупереч першому закону термодинаміки. І далі В.Ф. Оствальд запропонував таке коротке формулювання другого закону термодинаміки: *вічний двигун другого роду неможливий.*

Карно сформулював теорему, яка містить два твердження: коефіцієнт корисної дії оборотного циклу Карно не залежить від вибору робочого тіла і конструкції машини і дорівнює коефіцієнту корисної дії оборотного циклу Карно з ідеальним газом при тих самих граничних температурах; коефіцієнт корисної дії необоротного циклу завжди менший, ніж оборотного циклу Карно, в однакових температурних границях.

Виходячи з теореми Карно, перейдемо від якісного до найпростішого кількісного формулювання другого закону термодинаміки. Згідно з теоремою Карно, $\eta < \eta_0$. Це η – ККД теплової машини з довільним робочим тілом, яка працює за оборотним циклом Карно, коли $\eta = \eta_0$ і за необоротним циклом, якщо $\eta < \eta_0$ а η_0 – ККД оборотного циклу Карно з ідеальним газом.

Підстановка значень $\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$, $\eta_0 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ дає:

$$\frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (17.1)$$

Це найпростіший вираз другого закону термодинаміки, його прийнято подавати у вигляді нерівності Клаузіуса через так звані зведені теплоти. Зведеною теплою називають відношення кількості теплоти, якою обмінюється система (робоче тіло) з резервуаром теплоти, до абсолютної температури цього резервуара.

Вважаючи $Q_2 < 0$, дістаємо:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (17.2)$$

Отже, нерівність Клаузіуса можна сформулювати так: *сума зведених теплот в оборотному циклі Карно дорівнює нулю, а в необоротному – менша за нуль.*

18. Поняття про ентропію

Запишемо узагальнений другий закон термодинаміки для довільного циклу:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0. \quad (18.1)$$

З рівності нулю інтеграла (18.1) і незалежності його від контура інтегрування L з відомої теореми математичного аналізу випливає, що підінтегральна функція у виразі (18.1) повинна бути повним диференціалом деякої однозначної функції стану системи. Позначаючи цю функцію через S , матимемо

$$dS = \frac{d'Q}{T}. \quad (18.2)$$

Функцію S вперше ввів Клаузіус у 1854 р. і назвав її ентропією системи.

Формула (18.2) не зводиться до простого означення ентропії. Вона встановлює принцип існування ентропії, яку можна включити до параметрів, що визначають стан системи. Насправді, $d'Q = TdS$. Цей вираз для елементарної кількості теплоти $d'Q$ має таку структуру, як і для елементарної роботи. В ньому T є інтенсивним параметром теплообміну (термічна узагальнена сила), а ентропія S – екстенсивним параметром теплообміну (узагальнена координата).

Ентропія – функція стану системи, яка визначається тим, що її повний диференціал dS при елементарному оборотному процесі дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти $d'Q$, що її дістала система, до термодинамічної температури T системи.

Властивості ентропії системи. Ентропія є функцією стану системи, тобто такою функцією, яка не залежить від шляху (процесу) оборотного переходу від одного стану в інший. Ентропія є, подібно до внутрішньої енергії, адитивною величиною, тобто ентропія системи дорівнює сумі ентропій підсистеми. Це впливає з адитивності внутрішньої енергії та роботи. Адитивність внутрішньої енергії має місце тоді, коли можна знехтувати поверхневою енергією речовин, що контактують. З формули (18.2) випливає, що ентропія визначається з точністю до адитивної сталої величини

$$S = S_0 + \int \frac{d'Q}{T}. \quad (18.3)$$

Узагальнимо формулу (18.3) для необоротних процесів. Нехай система здійснює необоротний цикл, який складається із 1b2 оборотного і 2a1 необоротного процесів (рис. 16). Тоді

$$\int_{1b2} \frac{d'Q}{T} + \int_{2a1} \frac{d'Q}{T} < 0. \quad (18.4)$$

Отже,

$$S_1 - S_2 > \int_{2a1} \frac{d'Q}{T}. \quad (18.5)$$

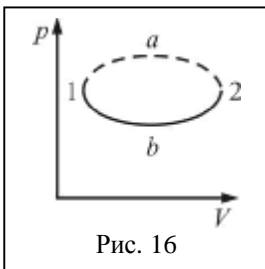


Рис. 16

Якщо система є замкнутою, то вона повинна бути ізольованою і в тепловому відношенні, тобто адіабатною ($d'Q = 0$). Тоді маємо:

$$dS > 0. \quad (18.6)$$

Оскільки реальні процеси є взагалі необоротними то ентропія кожної замкнутої системи в усіх реальних процесах в загальному випадку повинна зростати. Закон зростання ентропії виражає другий закон термодинаміки для необоротних процесів. Одночасно він характеризує ентропію як міру

необоротності процесів в ізольованій системі, а також відмічає об'єктивну сторону необоротних процесів. Цей закон пов'язаний з умовою, що $T > 0$.

Коли система перебуває в рівновазі і всі процеси в ній є оборотними, то маємо, що

$$dS = 0. \quad (18.7)$$

Таким чином, з (18.5) та (18.6) випливає, що ентропія замкнутої системи не може зменшуватись; вона або зростає, якщо в системі відбуваються необоротні процеси, або залишається незмінною, коли система перебуває в рівновазі і всі процеси в ній є оборотними.

Поєднавши аналітичні вирази для першого та другого законів термодинаміки, дістаємо основні рівняння термодинаміки для рівноважних процесів. Для простої однорідної термодинамічної системи воно має вигляд

$$TdS = dU + pdV. \quad (18.8)$$

Для нерівноважних процесів це рівняння таке:

$$TdS > dU + pdV. \quad (18.9)$$

Термодинамічні дослідження фізичних явищ ґрунтуються на використанні законів термодинаміки. Саме застосування цих законів для розв'язання конкретних задач здійснюється двома способами. Відповідно з цим і розрізняють два методи термодинаміки: колових процесів (метод циклів) і характеристичних функцій (метод термодинамічних потенціалів). Метод характеристичних функцій розробив Д. Гіббс. Це аналітичний метод, що ґрунтується на використанні основного рівняння термодинаміки для рівноважних процесів.

Між ентропією системи S та ймовірністю її стану w існує функціональний зв'язок. Л. Больцман вперше у 1886 році встановив, що цей зв'язок має логарифмічний характер:

$$S = k \ln w + const, \quad (18.10)$$

де k – стала Больцмана.

Ця формула виражає принцип Больцмана, який є одним із найважливіших формулювань другого закону термодинаміки і виявляє його статистичний характер. Одночасно принцип Больцмана більш повно розкриває фізичний зміст ентропії, як міри неупорядкованості системи, характеристики ймовірності стану системи, як міри наближення ізольованої системи до рівноважного стану.

19. Третє начало термодинаміки

Відкриття третього закону термодинаміки пов'язано з задачею про визначення ентропійної сталої та її зв'язок з проблемою хімічної спорідненості. Розв'язання цієї задачі в рамках феноменологічної термодинаміки можливе тільки на основі цілком відмінного від першого і другого законів постулату, який повинен становити узагальнення зовсім нових експериментальних даних.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень поведінки речовин при низьких температурах, у 1906 р В.-Г. Нернст сформулював третью закону термодинаміки так:

при наближенні температури до абсолютного нуля ентропія будь-якої рівноважної системи при ізотермічних процесах перестає залежати від термодинамічних параметрів стану і при $T \rightarrow 0$ набуває ту саму для всіх систем сталу величину, яку можна вважати такою, що дорівнює нулю.

М. Планк припустив, що поблизу абсолютного нуля має місце не тільки незмінність ентропії в довільному ізотермічному процесі, а й що сама ентропія перетворюється в нуль при абсолютному нулі температур, тобто

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (19.1)$$

При цьому М. Планк поширив це твердження з випадку конденсованих систем, які тільки і розглядав В.-Г. Нернст, на довільні системи. Формула (19.1) – це найбільш загальне вираження третього закону термодинаміки.

З третього закону термодинаміки безпосередньо випливає положення про недосяжність абсолютного нуля температур. Це положення випливає з того факту, що всі фізичні методи одержання наднизьких температур ґрунтуються на застосуванні адіабатних процесів, які призводять до охолодження систем, що виконують ці процеси. Проте при наближенні до абсолютного нуля відмінність між адіабатними й ізотермічними процесами дедалі зменшується і в точці абсолютного нуля зовсім зникає. Таким чином, з наближенням до абсолютного нуля ефект адіабатного охолодження стає все меншим, поки зовсім не зникне. Отже, можна тільки асимптотично наближатися до абсолютного нуля, ніколи його не досягаючи.

Іноді третій третього закону термодинаміки формулюють як принцип недосяжності абсолютного нуля.

З третього закону термодинаміки також випливає, що при наближенні до абсолютного нуля теплоємності C_p і C_V всіх тіл прямують до нуля, тобто $\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$, $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$. Цей результат не тільки був цілком підтверджений дослідом, а й знайшов статистичне обґрунтування для твердих тіл у квантовій теорії Ейнштейна, а також у теорії Дебая.

З третього закону термодинаміки також випливає, що при наближенні до абсолютного нуля термічні коефіцієнти теплового розширення та тиску перетворюються в нуль.

20. Рівняння стану реального газу (рівняння Ван-дер-Ваальса)

Виходячи з уявлень про скінченність розмірів молекул та взаємодію між ними, Ван-дер-Ваальс у 1873 р. запропонував рівняння стану реального газу, яке в розрахунку на один моль має вигляд:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (20.1)$$

де a і b – сталі, які характеризують індивідуальні властивості газу.

З'ясуємо зміст сталих a і b . Візьмемо спрощену модель, в якій молекули газу можна вважати твердими сферами радіуса r . Між ними реалізуються лише парні зіткнення. При взаємодії молекули можуть наблизитися одна до одної так, що відстань між їхніми центрами дорівнюватиме $2r$. Це означає, що об'єм сфери радіуса $2r$ є забороненим об'ємом для центрів всіх молекул, які стикаються з довільно даною. Цей об'єм при парних зіткненнях двічі враховує кожну молекулу: один раз як ударну, другий – як таку, що зазнає удару. Тому в розрахунку на одну молекулу заборонений об'єм $V_c = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$. Для одного моля

$b = N_A \cdot 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$. Вона враховує власний об'єм молекул, який в чотири рази

більший від сумарного об'єму молекул. При значних тисках поряд з подвійними зіткненнями відбуваються потрійні і більш складні зіткнення, тому величина b буде іншою.

Притягання між молекулами повинно привести до зменшення тиску газу на величину p_i оскільки на кожну молекулу, що знаходиться біля стінки посудини, діятиме з боку інших молекул сила, напрямлена в об'єм посудини. Отже,

$$p = \frac{RT}{V - b} - p_i \quad \text{або} \quad (p + p_i)(V - b) = RT. \quad (20.2)$$

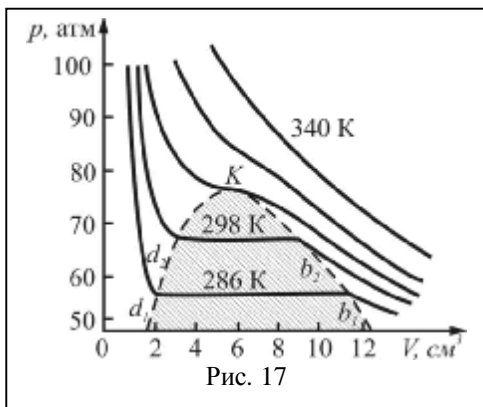


Рис. 17

Врахування сил притягання складніше, вони короткодіючі ($r \sim 10^{-9}$ м). В першому наближенні ці сили пропорційні n_0 , тобто числу молекул в одиниці об'єму. Сам тиск також пропорційний n_0 . Зважаючи на це, величина p_i пропорційна r_0 , або обернено пропорційна об'єму. Отже, $p_i = \frac{a}{V^2}$, де a – стала, яка характеризує сили молекулярного притягання в газі.

Тоді рівняння (20.2) набуває вигляду (20.1). Для газу масою m маємо

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{m}{M} b \right) = \frac{m}{M} RT \quad (20.3)$$

Типові ізотерми Ван-дер-Ваальса наведено на рис. 17. Рівняння Ван-дер-Ваальса кубічне відносно об'єму V . Для його коренів можливі такі три випадки: один з коренів дійсний, два уявні. Це відповідає надкритичним тискам $T > T_{кр}$. Всі три корені дійсні і різні. Це відповідає докритичним тискам $T < T_{кр}$. Всі три корені дійсні і рівні. Це відповідає критичному стану.

21. Явище Джоуля-Томсона

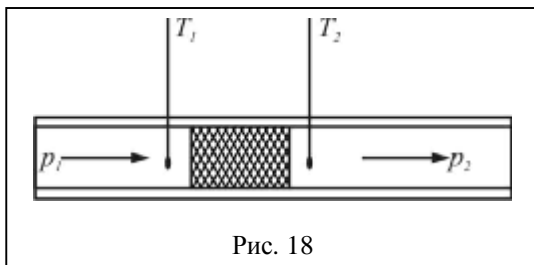


Рис. 18

Міжмолекулярні сили в реальних газах наочно виявляються в ефекті Джоуля-Томсона. До цих сил треба відносити не тільки сили взаємного притягання молекул, а й сили взаємного відштовхування. Останні виявляються при таких зближеннях молекул, коли

порушуються межі їх власного об'єму. Внаслідок взаємодії молекули реального газу мають деяку потенціальну енергію. Зміну цієї енергії можна спостерігати під час розширення газу, особливо в умовах адиабатичного розширення без виконання зовнішньої роботи (припустимо, що газ з балона витікає в розріджений простір). У процесі розширення газу, якщо домінують сили відштовхування швидкості молекул збільшуються, інакше кажучи потенціальна енергія сил відштовхування зменшується, а кінетична енергія молекул збільшується, тому температура газу зростає і навпаки, коли переважають сили притягання, то з розширенням газу потенціальна енергія молекул збільшується, а кінетична зменшується, тому температура спадає. Саме такі теплові ефекти спостерігалися в дослідах Джоуля і Томсона. У їх дослідах (рис. 18) газ по теплоізованій бамбуковій трубці переходив через пористий ватний тампон з області високого тиску p_1 в область низького тиску p_2 і розширювався. У лівій частині приладу тиск p_1 підтримувався нагнітальним насосом, а в правій частині тиск p_2 підтримувався розріджувальним насосом. Термометрами в обох частинах приладу вимірювали температуру і визначали її зміну з розширенням газу.

Досліди при кімнатній температурі показали, що майже всі гази розширюючись охолоджуються – спостерігався так званий позитивний ефект Джоуля-Томсона. Виняток становили водень і гелій, які з розширенням дещо нагрівалися – давали негативний ефект Джоуля-Томсона. Було встановлено, що інтенсивність ефекту залежить від речовини газу, перепаду тиску і

початкової температури газу. Наприклад, зниження температури з розрахунку на одну атмосферу перепаду тиску становило для повітря 0,25 К; для вуглекислого газу 1,3 К; для водню підвищення температури становило 0,3 К на одну атмосферу перепаду тиску.

При деяких значеннях p і T ефект Джоуля-Томсона взагалі не спостерігається. Для кожного газу при незмінному початковому тиску можна знайти таку температуру, при переході через яку ефект Джоуля-Томсона змінює свій знак. Її називають температурою інверсії. Температура інверсії, для повітря приблизно дорівнює 521 К, для водню 193 К, гелію – 15 К.

Позитивний ефект Джоуля-Томсона використовують для охолодження газів у зріджувальних машинах.

22. Поверхневий натяг. Формула Лапласа. Капілярні явища

Молекули розміщені в поверхневому шарі рідини, перебувають зовсім в інших умовах порівняно з тими, що знаходяться в об'ємі рідини.

Нехай F_1 сила притягання молекули, що знаходиться на поверхні рідини збоку молекул насиченої пари, а F_2 молекулами рідини. Результируюча сила, пропорційна різниці сил молекулярного притягання $F_1 - F_2$ і віднесена до одиниці площі поверхні, називається внутрішнім тиском p_i . Внутрішній тиск для рідин дуже великий. Це приводить до того, що рідини дуже мало стисливі.

Для переведення молекул рідин з її об'єму на поверхню, тобто для збільшення поверхні рідини, потрібно виконати роботу проти сил внутрішнього тиску. Отже,

$$d'A = -dF = -\sigma dS, \quad (22.1)$$

де S – питома вільна поверхнева енергія; dS – площа елемента поверхні рідини ($dS > 0$).

Знак мінус у рівності (21.1) показує, що робота виконується зовнішніми силами над системою. Величину σ ще часто називають коефіцієнтом поверхневого натягу. В стані стійкої рівноваги надлишкова поверхнева потенціальна енергія рідини повинна бути мінімальною. Тому рідина, на яку не діють зовнішні сили, при умові її практичної нестисливості має набирати форми сфери. Довільна крапля в невагомості буде сферичною.

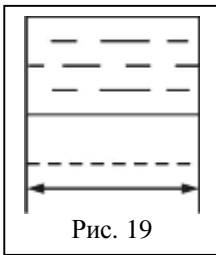


Рис. 19

«Силовий» підхід до поверхневих явищ вимагає існування сил, які намагаються зменшувати поверхню рідини. Ясно, що ці сили повинні бути напрямленими по дотичних до поверхні рідини. Якщо дротяний контур з рухливою перемичкою АВ помістити в мильний розчин, то він затягнеться мильною плівкою (рис. 19). У разі зрівноваження сил поверхневого натягу і тяжіння перемичка перебуватиме в рівновазі. Тоді $2F = P$, оскільки плівка має дві поверхні, де F – сила поверхневого натягу, P – сила тяжіння. Якщо під дією

сили F перемичка з положення АВ перемістилася на відстань dh , то робота, виконана нею,

$$d'A = fdh = \sigma dS = \sigma ldh = \frac{P}{2} dh . \quad (22.2)$$

Тоді

$$\sigma = \frac{P}{2l} . \quad (22.3)$$

Отже, згідно з (22.3) коефіцієнт поверхневого натягу можна означити як величину, що чисельно дорівнює силі, яка діє по дотичній до поверхні рідини, що припадає на одиницю довжини лінії – границі рідини.

Дуже важливою є залежність коефіцієнта поверхневого натягу від природи рідини і температури. Для води, спирту, ефіру і для багатьох рідких металів коефіцієнт σ з підвищенням температури зменшується за лінійним законом. Для кожної рідини існує критична температура $T_{кр}$, при якій поверхневий натяг дорівнює нулю, тобто зникають будь-які відмінності між рідиною та її насиченою парою. Зменшення коефіцієнта поверхневого натягу рідин з підвищенням температури не є безпосереднім свідченням про зменшення сил молекулярної взаємодії. Воно пов'язане з тим, що з підвищенням температури зростає (як в об'ємі, так і в поверхневому шарі) кінетична енергія теплового руху молекул.

Сили поверхневого натягу завжди напрямлені по дотичній до поверхні меніска, тобто поверхні розділу фаз рідина-пара. У разі викривленого меніска сили поверхневого натягу створюють додатковий тиск Δp порівняно з плоским меніском. Для випуклого меніска $\Delta p > 0$, для вгнутого – $\Delta p < 0$. Для рідкої сферичної краплі в повітрі ($\Delta p > 0$) тиск рідини в краплі більший від тиску навколишнього повітря.

Для обчислення величини Δp визначимо роботу поверхневих сил при зменшенні площі поверхні краплі радіусом r на ds , прирівнявши її роботі одночасного зменшення об'єму dV :

$$S = 4\pi r^2, dS = 8\pi r dr, V = \frac{4}{3}\pi r^3, dV = 4\pi r^2 dr, \sigma dS = \Delta p dV, 8\pi \sigma r dr = \Delta p \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$\text{Тоді} \quad \Delta p = 2\sigma/r \quad (22.4)$$

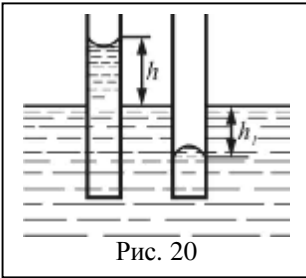
Для циліндричного меніска величина Δp визначається формулою $\Delta p = \sigma/r$. В загальному випадку меніска довільної форми з подвійною кривизною величина Δp виражається формулою Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (22.5)$$

де r_1 і r_2 – головні радіуси кривизни.

При контактній молекулярній взаємодії рідини з твердим тілом одним з найефективніших способів оцінки цієї взаємодії є дослідження явища

змочування. Явище змочування описується крайовим кутом Θ , утвореним дотичною до поверхні рідини біля її границі з твердим тілом і твердим тілом. Для означеності кут Θ відраховують від дотичної в бік рідини. При змочуванні $\Theta < \pi/2$, при цьому взаємодія між твердим тілом і рідиною значна, тоді тверду поверхню називають ліофільною, або гідрофільною. При незмочуванні $\Theta > \pi/2$, тоді тверду поверхню називають ліофобною або гідрофобною. Гідрофільними матеріалами є кварц, кальцит, деякі оксиди металів. Гідрофобним є парафін ($\Theta = 105^\circ$) та ін.



Явище змочування зумовлює ефективність перебігу багатьох важливих технологічних процесів – зварювання металів, склеювання, паяння, фарбування.

Явище змочування рідин спричиняє капілярні явища.

Рідина переходить у капіляр і піднімається у ньому, доки надвишок гідростатичного тиску не компенсує зменшення тиску під угнутих меніском:

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{R}, \quad (22.6)$$

Звідки:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}. \quad (22.7)$$

де R – радіус кривизни меніска.

Капілярні явища мають надзвичайно велике значення в природі та техніці. Прикладами є живлення рослин розчинами ґрунтових вод через кореневу систему рослин, вбирання рідин пористими речовинами, багатогранні технологічні процеси тощо.

23. Випаровування і конденсація рідин. Насичена пара. Кипіння

Випаровування є пароутворення, яке відбувається тільки на вільній поверхні рідини або твердого тіла. Пароутворення – фазовий перехід речовини з рідкого стану в стан пари. Швидкість випаровування пропорційна вільній поверхні рідини та її температурі. Для різних рідин швидкість випаровування різна.

Процес випаровування з молекулярно-кінетичної точки зору пояснюється наявністю молекул, енергія яких перевищує середню енергію їхнього теплового руху і яка є достатньою для виконання роботи проти дії сил притягання та зовнішнього тиску. Внутрішня енергія рідин при випаровуванні зменшується.

Пара, яка перебуває у динамічній рівновазі з своєю рідиною, називається насиченою. Пара, густина якої менша від густини насиченої пари, називається ненасиченою.

Питома теплота фазового перетворення залежить від температури. Для $T = T_{кр}$ вона рівна нулю. Другим параметром, який характеризує випаровування, є швидкість випаровування n , що чисельно дорівнює кількості молекул, які покидають одиницю площі вільної поверхні рідини за одиницю часу. Її можна визначити за формулою Герца-Кнудсена

$$n = \alpha \frac{pN_A}{\sqrt{2\pi mRT}}, \quad (23.1)$$

де N_A – число Авогадро; μ – молекулярна маса; p – тиск насиченої пари; α – стала величина, яка залежить від природи речовини.

Тиск насиченої пари можна виразити через об'ємну концентрацію n_0 молекул пари і температуру T так: $p = n_0 kT$. Тоді з формули (23.1) випливає, що швидкість випаровування зростає з підвищенням температури.

Кількісно описати фазові переходи першого роду можна за допомогою рівнянням Клапейрона–Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{\Delta V_0}. \quad (23.2)$$

Його вивели на основі застосування другого закону термодинаміки. Воно справедливе для довільних фазових переходів першого роду, таких як випаровування, плавлення, кристалізація, сублімація тощо. Співвідношення між фізичними параметрами, які характеризують ці переходи.

Це рівняння виражає зв'язок між змінами рівноважної температури фазового переходу і рівноважного тиску. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса дає змогу розкрити функціональний зв'язок $p = f(T)$ для насиченої пари далеко від критичної температури:

$$p = C \exp(-I/RT), \quad (23.3)$$

де C – стала інтегрування, яку можна визначити, якщо відомий тиск насиченої пари p_0 при температурі T_0 .

Важливим у теоретичному і практичному відношенні є питання про залежність тиску насиченої пари від кривизни поверхні. У разі плоских менісків рівновага рідини та насиченої пари визначається лише тиском насиченої пари. Для викривлених менісків ця рівновага визначається також силами, що діють на молекули пари з боку молекул рідини. Тиск насиченої пари над угнутих меніском визначається формулою Томсона

$$p_B = p_A \exp(-2\mu\sigma/rpRT). \quad (23.4)$$

З цієї формули видно, що над вігнутою поверхнею рідини тиск менший, ніж над плоскою. Формула Томсона пояснює причини більш інтенсивного випаровування з дрібних крапель порівняно з конденсацією.

Кипіння – пароутворення, що відбувається як на вільній поверхні рідини, так і в її об'ємі. Кипіння є перехід двофазної системи від спокійного існування до бурхливого, при якому бульбашки насиченої пари в рідині швидко ростуть, спливають і прориваються назовні. Ріст бульбашок відбувається в результаті звичайного випаровування. Отже, необхідною умовою кипіння є наявність в об'ємі рідини під меніском газової фази у вигляді бульбашок. Гази можуть бути розчинені в рідині або адсорбовані на стінках посудини. Бульбашки газу в процесі нагрівання рідини наповнюються насиченою парою при випаровуванні рідини всередину бульбашки. Кипіння рідини починається при температурі, коли рівноважний тиск насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Очевидно, під зовнішнім тиском слід розуміти атмосферний і гідростатичний тиски та тиск, обумовлений кривизною поверхні бульбашки.

Отже, температура кипіння залежить від зовнішнього тиску. Оскільки питомий об'єм пари значно більший від питомого об'єму рідини, то з рівняння Клапейрона-Клаузіуса випливає, що з підвищенням тиску температура кипіння завжди підвищується. В результаті тривалого кипіння утворення бульбашок зменшується, потім припиняється і рідина перестає кипіти, оскільки вона позбавляється центрів кипіння. Отже, можна дістати перегріту рідину, температура якої вища від температури кипіння при даному зовнішньому тиску, але вона не кипить. При високих температурах внаслідок значної ймовірності флуктуацій густини можуть утворюватись і рости бульбашки пари навіть при відсутності зародків у вигляді газових бульбашок і перегріта рідина закипає з вибухом. Вибухове кипіння є досить загрозливим для посудини, що містить рідину.

Виходячи з цього та інших причин, слід мати на увазі, що цілком фіксовану температуру має не сама рідина, яка кипить, а її пара. Цей факт визначальний для методики градування термометрів.

24. Рідкі розчини. Закон Вант-Гоффа. Осмос

Розчини – це однорідні (гомогенні) суміші частинок (молекул, атомів, йонів), між якими можливі хімічні та фізичні взаємодії.

З точки зору теорії фаз рідкий розчин – однофазна рідинна система змінного складу, утворена не менш ніж двома незалежними компонентами. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину, називається розчинником. Для рідких розчинів типу рідина–рідина під розчинником розуміють компонент, кількість якого є переважною.

Склад розчину виражається концентраціями. На практиці прийнято розрізняти: масову концентрацію – відношення маси розчиненої речовини до маси всього розчину; молярну концентрацію – відношення числа молів розчиненої речовини до загального числа молів речовини розчину.

Досить часто склад розчину виражають величинами: молярність – число розчиненої речовини в 1 л розчину; моляльність – число молів розчиненої речовини в 1 кг розчину.

У процесі розчинення дуже послаблюються взаємодії між молекулами розчиненої речовини. Частинки розчинюваної речовини завдяки тепловому рухові розходяться і внаслідок дифузії розподіляються у всьому об'ємі розчинника. При розчиненні, наприклад, кислот, солей, лугів у воді відбувається електролітична дисоціація їхніх молекул. Частинки розчиненої речовини взаємодіють з молекулами розчинника, утворюючи комплекси – сольвати.

Процеси поділу частинок розчиненої речовини та перехід їх у розчин супроводяться виділенням або поглинанням теплоти розчинення. Теплота розчинення є теплота, що виділяється ($q_{розч} < 0$) або поглинається ($q_{розч} > 0$) для поділу частинок розчинюваної речовини і переведення їх у розчин. В загальному випадку $q_{розч}$ залежить від природи компонентів розчину, складу утвореного розчину, тиску і температури. Якщо розчинення речовини супроводиться виділенням теплоти, то його розчинність при нагріванні зменшується (KOH, Ca(OH)₂), і навпаки (NH₄NO₃). Розчинність газів при нагріванні переважно зменшується, а при збільшенні тиску підвищується. При $q_{розч} = 0$ розчини називають ідеальними. Взагалі, чим менша концентрація розчину, тим більше він наближається до ідеального. Розчинення може супроводитися, крім енергетичних ефектів, контракцією, тобто зміною об'єму, який займають компоненти розчину. При розчиненні іноді спостерігається зміна забарвлення. Наприклад, білий сульфат міді CuSO₄ утворює водний розчин синього кольору. Фізичні властивості розчинів відрізняються від властивостей чистих речовин (H₂SO₄).

Крім вільної дифузії в рідинах і рідких речовинах можлива також дифузія через пористі перетинки. Особливий інтерес становлять так звані напівпроникні перетинки, через які можуть проходити одні компоненти розчину і не можуть проходити інші.

Така властивість перетинки є характерною для оболонок клітин рослин, тваринних пухирів. Напівпроникні перетинки утворюються також штучним способом.

Процес вільної дифузії як необоротний процес відбувається при збільшенні ентропії і приводить до вирівнювання концентрації. Помістимо посудину А, заповнену розчином і закрити знизу напівпроникною перетинкою, у велику посудину В з чистим розчинником. Верхня частина посудини А закінчується довгою трубкою малого діаметра (рис. 21). Напівпроникна перетинка легко

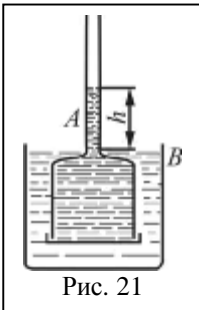


Рис. 21

пропускає розчинник і не пропускає розчиненої речовини, молекули якої чинять на перетинку так званий осмотичний тиск. При цьому перетинка прогинається в бік чистого розчинника.

Парціальний надлишковий тиск частинок розчиненої речовини в розчині називають осмотичним тиском ($p_{осм}$). Осмотичний тиск піднімає розчин у трубці вгору і одночасно вигинає перетинку у зворотному напрямі. Піднімання розчину здійснюватиметься доти, поки $p_{осм}$ стане таким, що дорівнюватиме гідростатичному тиску стовпчика розчину ($p_{осм} = \rho gh$, де ρ – густина розчину).

Підняття розчину в трубці пов'язане з проникненням чистого розчинника в розчин через напівпроникну перетинку. Це явище називається осмосом. Осмос – одностороння вибіркова дифузія розчинника через напівпроникну перетинку від нижчої концентрації до вищої. Напрямок осмосу цілком визначається другим законом термодинаміки. Згідно з цим законом повинно реалізуватися вирівнювання концентрацій у посудинах А і В.

Розвиваючи аналогію між властивостями ідеальних газів і слабких розчинів, Я. Вант-Гофф застосував рівняння Менделєєва–Клапейрона до розчиненої речовини, розглядаючи V як об'єм розчину, а осмотичний тиск – як аналог тиску газу. Тоді маємо:

$$p_{осм} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = C_M RT \quad (24.1)$$

Рівняння (22.1) виражає закон осмосу Вант-Гоффа. Осмотичний тиск розчину пропорційний молярній концентрації та температурі.

При $V = const$, $T = const$ осмотичний тиск визначається тільки числом частинок розчиненої речовини і не залежить від їхньої природи, а також від природи розчинника. Закон Вант-Гоффа характерний для розчинів, які одночасно є розбавленими та ідеальними. Для електролітів $p_{осм} = iC_M RT$, де i – ступінь дисоціації.

Якщо кілька речовин розчиняються у слабких розчинах, то для $p_{осм}$ справджується закон, подібний до закону Дальтона для суміші газів.

25. Основні характеристики кристалів. Дефекти в кристалах

Найпростішими властивостями твердих тіл, за якими вони відрізняються від газів, є сталість форми та об'єму.

Тверді тіла поділяють на дві групи: кристалічні тіла і аморфні. Головною особливістю внутрішньої будови кристалічних тіл є так званий далекий порядок. Для аморфних тіл характерним є лише ближній порядок розміщення елементів структури.

Монокристал – великих розмірів кристал. Він відповідає ідеальній картині. Більшість твердих тіл мають дрібнокристалічну структуру, тобто складаються з великої кількості дрібних кристалів. Такі тіла називають полікристалічними.

Однією з основних властивостей кристалічних тіл є анізотропія, тобто залежність фізичних властивостей макроскопічного однорідного тіла від напрямку. Аморфні тіла – ізотропні.

Фізичні властивості твердих кристалічних тіл визначаються їхнім хімічним складом, симетрією решітки, характером сил зв'язку між структурними одиницями, а також дефектами в реальних структурах.

Структурно-чутливі властивості кристалів – електро- і теплопровідність, міцність та інші значною мірою визначаються дефектами.

Атомні дефекти решітки поділяють на точкові, або нульвимірні, лінійні, або одновимірні, поверхневі, або двовимірні, та об'ємні, або тривимірні. Точкові дефекти – це порушення кристалічної структури, розміри яких в усіх трьох вимірах мають порядок одної або кількох міжатомних відстаней. Найпростіші точкові дефекти кристала поділяють на атомні, електронні та енергетичні. До атомних дефектів належать дефекти за Шотткі, коли відсутні атоми або іони у вузлах решітки; дефекти за Френкелем, які являють собою сукупність порожнього вузла і близько розміщеного міжвузлового атома; домішкові атоми, які розміщуються як у міжвузлях, так і заміщають атоми основної речовини у вузлах кристалічної решітки. Електронні дефекти являють собою електрони, що вільно блукають по кристалу. Вони є особливими точками електричного поля і центрами розсіювання. Електричне поле електрона діє на решітку, певним чином деформуючи її. Незайняті електронами енергетичні рівні призводять до появи дірок. Сукупність електрона і дірки, зв'язаних між собою кулонівськими силами – екситон є електронним дефектом.

Електрон своїм власним електричним полем створює локальну поляризацію навколишнього середовища. Останнє, в свою чергу, притягує електрон, змушуючи його рухатися в обмеженій області простору. Такий квантовий стаціонарний стан електрона в поляризованому середовищі називається поляроном. В кристалі можливий поступальний рух полярона як цілого. При накладанні зовнішніх електричних та магнітних полів рух полярона буде прискореним. Кількісну теорію полярона розвинув С. І. Пекар.

Прикладом енергетичних дефектів є фонони – кванти теплових коливань решітки. На них відбуваються розсіювання електронів та дірок, а також взаємні розсіювання фононів. До енергетичних дефектів належать також тимчасові збуджені стани, утворені внаслідок опромінення кристала елементарними частинками високих енергій.

Для утворення дефекту за Френкелем потрібна дещо менша енергія, ніж для дефекту за Шотткі. Значення цих енергій – в межах від 2 до 4 еВ. Дефекти за Френкелем найбільш характерні для кристалів. Утворення їх зумовлено нерівномірним розподілом енергії між структурними одиницями кристала. Дефекти за Шотткі дуже поширені як в атомних, так і в металевих, іонних і молекулярних кристалах. Ці два типи точкових дефектів

створюються в результаті теплової активації кристала. Кожній фіксованій температурі відповідає певна рівноважна концентрація цих дефектів

$$n_e = n_0 \exp\left(-\frac{W_e}{kT}\right), \quad (25.1)$$

де n_e – концентрація вакансій; n_0 – концентрація атомів кристала; W_e – енергія утворення вакансії.

Точкові дефекти досить важко спостерігати безпосередньо. Досліджують їх і вивчають за впливом на різні фізичні властивості кристалів.

Лінійний дефект – це порушення правильності структури вздовж деяких ліній. Такі дефекти називають дислокаціями. Поперечні розміри лінійного дефекту не перевищують однієї або кількох міжатомних відстаней, а довжина може досягти розмірів кристала.

Дислокації є крайові і гвинтові. Якщо одна з атомних площин обривається всередині кристала, то край цієї «лінії», «зайвої» площини утворює крайову дислокацію. Кристал з крайовою дислокацією можна уявити як книгу, в якій одна із сторінок наполовину обірвана. Гвинтова дислокація утворюється внаслідок сповзання двох атомних напівплощин на один період одна відносно одної, починаючи з деякої лінії. Ці два типи дислокації є найпростішими. Взагалі дислокації в кристалі являють собою накладання лінійної та гвинтової дислокацій.

Поверхневі дефекти в кристалах – це границі між окремими порізно орієнтованими частинами кристала (блоками мозаїки), границі зерен (між кристалітами в полікристалі), сама поверхня кристала, дефекти упаковки і двійники. Двійниками називають два кристали однієї речовини, що зрослися в одне тіло, в якому межею між цими кристалітами є певна кристаліграфічна площина. Остання є площиною симетрії для кристала – двійника.

Об'ємні дефекти у кристалах являють собою тріщини, різні вclusions та інші макроскопічні утворення.

26. Плавлення і кристалізація. Діаграма стану трифазної системи

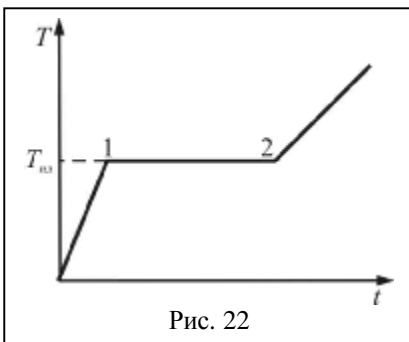


Рис. 22

Тверді тіла внаслідок неперервного нагрівання розширюються, а потім переходять у рідкий стан, плавляться. Аморфні й кристалічні тіла плавляться по-різному.

Аморфне тіло (віск, скло) з підвищенням температури поступово розм'якшується і переходить у рідину; протягом усього цього процесу температура його зростає. Кристалічне тіло при нагріванні залишається твердим, доки не буде досягнуто певної

температури плавлення; при дальшому нагріванні тіло плавиться, а температура його залишається сталою. Тільки коли все тверде тіло розплавиться, температура рідини почне підвищуватись (рис. 22).

Кількість теплоти, потрібну для плавлення 1 кг даного твердого тіла при температурі його плавлення, називають питомою теплотою плавлення. Впорядковане розміщення частинок у кристалах відповідає мінімуму їх потенціальної енергії. Тому перехід до рідкого стану супроводиться збільшенням внутрішньої енергії речовини. З нагріванням тіла кінетична енергія його частинок зростає, коли досягається температура плавлення стає достатньою для руйнування кристалічної решітки. З цього моменту вся теплота, яку дістає тіло, витрачається на руйнування кристалічної решітки і відповідне збільшення потенціальної енергії частинок тіла. Тому температура тіла залишається сталою, поки воно повністю не розплавиться. Після цього знову теплота, яку дістає тіло, йде на збільшення кінетичної енергії частинок, температура тіла підвищується.

Якщо в процесі плавлення припинити підведення теплоти ззовні, то плавлення припиниться і при тій самій температурі рідина і тверде тіло перебуватимуть у динамічній рівновазі. Зрозуміло, що їх частинки відрізняються за потенціальною енергією – молекули рідини мають надлишок потенціальної енергії.

У процесі плавлення твердих аморфних тіл теплота, яку дістають тіла, йде на збільшення кінетичної енергії молекул, температура тіла під час плавлення і після цього весь час зростає. Аморфне тіло не має певної температури плавлення. Воно поводить себе як дуже в'язка, переохолоджена рідина.

Температура плавлення кристалічного тіла взагалі залежить від зовнішнього тиску, при якому відбувається процес, а питома теплота плавлення в свою чергу є функцією температури плавлення. У більшості тіл в процесі плавлення об'єм збільшується, а зовнішній тиск протидіє цьому збільшенню, тому із збільшенням тиску температура плавлення зростає. Деякі тіла (лід, чавун, сурма, вісмут), плавлячись, зменшуються в об'ємі, тому із збільшенням тиску температура їх плавлення зменшується. Наприклад, для льоду зменшення температури плавлення дорівнює приблизно 1 К на $13 \cdot 10^6$ Па. Характерно, що при дуже високих тисках тіла, об'єм яких при плавленні збільшується, можна утримати в твердому стані при температурі, вищій за критичну. Так, наприклад, вуглекислоту, для якої критична температура дорівнює 304,1 К, при тиску $12 \cdot 10^8$ Па можна зберігати в твердому стані до 366 К.

З підвищенням температури плавлення твердого тіла питома теплота плавлення його зменшується.

Процес переходу рідкої фази в тверду називається кристалізацією. Кристалізація тіла в даних умовах починається при тій самій температурі, при якій тіло плавилось. Правда, для цього повинні бути зародки

кристалізації у вигляді дрібних зерен твердого тіла. Якщо таких зародків немає, тверднення часто запізнюється. Процес кристалізації пов'язаний із зменшенням внутрішньої енергії тіла, тому, щоб він відбувся, від тіла треба відводити теплоту. При всякій температурі тверді тіла можуть також випаровуватися. Перетворення твердого тіла безпосередньо в газоподібний стан називають сублимацією. Легко можна спостерігати випаровування кристаліків йоду в пробірці, нафталіну, камфори та інших “пахучих” твердих тіл. У процесі висихання білизни на морозі випаровується лід. Процес сублимації супроводиться поглинанням певної кількості теплоти. Враховуючи енергетичні зміни в частинках речовини в процесі сублимації, можна прийти до висновку, що питома теплота сублимації l дорівнює сумі питомих теплот плавлення l і пароутворення r :

$$l = l + r$$

Якщо фазові переходи зобразити в координатній площині p, T , то точка перетину згаданих вище кривих O (рис. 23) виражатиме умову рівноваги трьох фаз речовини: твердої, рідкої і газоподібної. Її називають потрійною (сталю) точкою. Нижче від цієї точки крива OC зображує межу твердої і газоподібної фаз (криву сублимації).

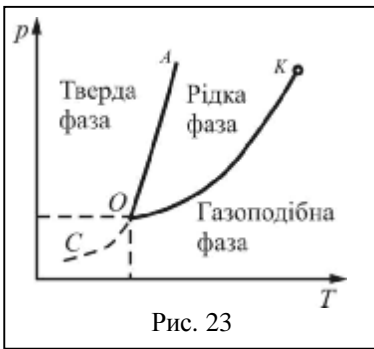


Рис. 23

Для води потрійна точка має такі координати: $T_0 = 273,1 \text{ К}$, $p_0 = 6,02 \cdot 10^2 \text{ Па}$; для вуглекислоти $T_0 = 216,5 \text{ К}$, $p_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і т. д. Звідси видно, що вуглекислота при нормальному тиску в рідкому стані не може існувати, тому ми

спостерігаємо безпосередній перехід її з твердого стану в газ.

27. Теплоємність твердих тіл. Закон Дюлонга і Пті. Поняття про квантову теорію теплоємності

Згідно з класичною теорією теплоємності твердих тіл, теорема Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності застосовна як до твердих тіл, так і до газів. Враховуючи, що на кожен ступінь вільності коливального руху припадає енергія kT , знайдемо внутрішню енергію U всіх частинок моля твердого тіла, які здійснюють коливальний тепловий рух:

$$U = 3N_A kT = 3RT \quad C_v = \frac{dU}{dT} = 3R. \quad (27.1)$$

Отже, класична теорія теплоємності приводить до емпіричного закону Дюлонга і Пті, встановленого ще в 1819 р.: атомна теплоємність всіх хімічно простих кристалічних твердих тіл приблизно дорівнює $3R$. Поширення

закону Дюлонга і Пті на сполуки приводить до закону Неймана–Коппа: молярна теплоємність сполук приблизно дорівнює сумі атомних теплоємностей компонент сполук. Закон Дюлонга і Пті приблизно виконується для багатьох твердих тіл при температурах, близьких до кімнатної та вищих. Проте цей закон зовсім не описує зменшення C_V при зниженні температури. Отже, класична теорія теплоємності не пояснює залежності C_V від температури. Це є наслідком того, що в рамках класичної теорії здійснюється тільки загальний підрахунок числа ступенів вільності частинок, без диференціації їх відносно частоти коливань.

У рамках квантової теорії вдається більш-менш задовільно пояснити температурну залежність C_V твердих тіл. Згідно з квантовою механікою, енергія окремих частинок може змінюватися лише певними порціями – квантами. При цьому енергія частинки змінюється $h\nu$. В інтервалі температур, у якому середня енергія, що припадає на один ступінь вільності $\frac{1}{2}kT$ велика порівняно з $h\nu$, можна вважати, що енергія частинки змінюється неперервно і застосовувати класичну теорію, а для низьких температур – квантову. Частота коливання частинок у вузлах кристалічної решітки – величина 10^{12} с^{-1} , тому з нерівності

$$\frac{1}{2}kT > h\nu, \quad (27.2)$$

знаходимо, що класична теорія теплоємності може справжуватися при $T > 100 \text{ К}$

Квантову теорію теплоємності твердих тіл розробив Ейнштейн і Дебай. Дебай встановив, що при низьких температурах теплоємність твердих тіл – непровідників пропорційна кубу абсолютної температури:

$$C_V = aT^3, \quad (27.3)$$

де a – сталий множник.

Значення теорій не тільки в тому, що вони правильно якісно, а в багатьох випадках і кількісно, передають хід залежності C_V від температури кристалів, а також і в тому, що вони встановлюють кореляційні зв'язки між пружними та тепловими властивостями твердих тіл.

ЗМІСТ

1. Молекулярно-кінетичні уявлення про речовину.....	3
2. Основне рівняння кінетичної теорії газів.....	8
3. Рівняння стану ідеального газу	12
4. Основні закони ідеального газу.....	14
5. Швидкості газових молекул. Розподіл швидкостей молекул за Максвеллом.....	16
6. Барометрична формула. Закон Максвелла-Больцмана	18
7. Число зіткнень і довжина вільного пробігу молекул	21
8. Теплопровідність газів.....	23
9. Дифузія газів.....	26
10. Внутрішнє тертя в газах.....	28
11. Перше начало термодинаміки	29
12. Теплоємність газів. Поняття про квантову теорію теплоємності газів.....	33
13. Політропні процеси	35
14. Рівноважні процеси. Адіабатний процес.....	37
15. Робота при ізопроцесах ідеального газу.....	39
16. Цикл Карно. Теорема Карно.....	41
17. Другий закон термодинаміки	44
18. Поняття про ентропію.....	45
19. Третє начало термодинаміки	47
20. Рівняння стану реального газу (рівняння Ван-дер-Ваальса).....	48
21. Явище Джоуля-Томсона	50
22. Поверхневий натяг. Формула Лапласа. Капілярні явища.....	51
23. Випаровування і конденсація рідин. Насичена пара. Кипіння.....	53
24. Рідкі розчини. Закон Вант-Гоффа. Осмос	55
25. Основні характеристики кристалів. Дефекти в кристалах	57
26. Плавлення і кристалізація. Діаграма стану трифазної системи	59
27. Теплоємність твердих тіл. Закон Дюлонга і Пті. Поняття про квантову теорію теплоємності	61
ЗМІСТ	63

ДЛЯ ПОДАТК

Навчальне видання

Володимир Васильович Прокопів

КОНСПЕКТИ ЛЕКЦІЙ З МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ
Навчальний посібник

Літературний редактор
Комп'ютерний набір
Дизайнер

Прокопів Л.М.,
Струтинський О.Р.,
Туровська Л.В.

Підписано до друку 20.10.2009 р.
Формат 60x84/16. Гарнітура «Times New Roman».
Умов. друк. арк. 3,32; видавн. арк. 3,41.
Наклад 100.

Видавець
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. (0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №2718 від 12.12.2006.