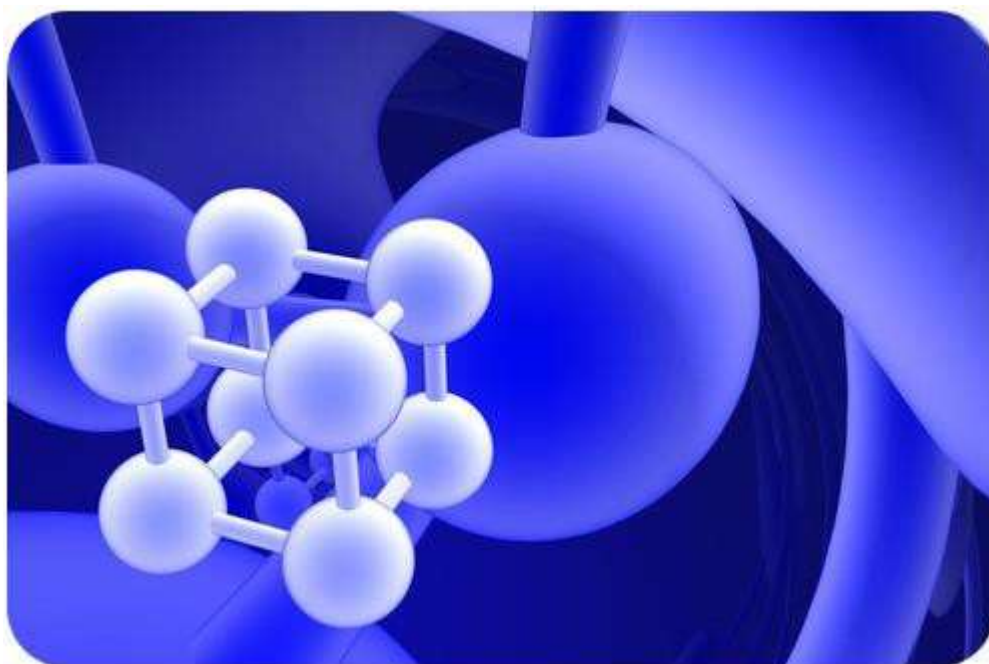


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Український державний університет науки і технологій

О. М. Гулівець, Д. М. Волнянський, Е. П. Штапенко, О. П. Лучанінова

Молекулярна фізика

навчальний посібник



Дніпро 2025

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

О. М. Гулівець, Д. М. Волнянський, Е. П. Штапенко, О. П. Лучанінова

Молекулярна фізика

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

ДНІПРО
2025

УДК 539.19(075.8)

М 75

Авторський колектив:

Гулівець О. М., Волнянський Д. М., Штапенко Е. П., Лучанінова О. П.

Рекомендовано Радою якості освітньої діяльності УДУНТ

Протокол № 8 від 18.04.2025 р.

М 75 Молекулярна фізика : навч. посіб. / О. М. Гулівець, Д. М. Волнянський, Е. П. Штапенко, О. П. Лучанінова ; за ред. канд. фіз.-мат. наук, доц. О. М. Гулівця ; Укр. держ. ун-т науки і технологій. – Електрон. вид. – Дніпро : УДУНТ, 2025. – 143 с.

ISBN 978-617-8314-59-0 (PDF)

Посібник містить конспект лекцій та лабораторний практикум з курсу Молекулярна фізика.

Посібник призначений для опанування освітньої компоненти «Молекулярна фізика» та дипломного проектування за спеціальністю А4 Середня освіта (А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія)), освітньо-професійна програма «STEM-навчання». Посібник також призначено для використання студентами денної та безвідривної форми навчання всіх спеціальностей УДУНТу під час вивчення розділу молекулярна фізика при опануванні освітньої компоненти «Фізика».

Іл. 51, табл. 11, бібліогр. 9 назв.

УДК 539.19(075.8)



Цей твір ліцензовано на умовах Ліцензії Creative Commons
[«Attribution-NonCommercial-ShareAlike» 4.0 International \(CC BY-NC-SA 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)
(«Із зазначенням авторства – Некомерційна – Поширення на тих самих умовах» 4.0 Міжнародна)

ISBN 978-617-8314-59-0 (PDF)
DOI 10.15802/978-617-8314-59-0

© Гулівець О. М., Волнянський Д. М., Штапенко Е. П., Лучанінова О. П.,
2025
© Укр. держ. ун-т науки і технологій, 2025

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
UKRAINIAN STATE UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGIES

O. M. Gulivets, D. M. Volnyanskii, E. P. Shtapenko, O. P. Luchaninova

Molecular physics

MANUAL

DNIPRO
2025

UDC 539.19(075.8)

M 79

Writing Team:

Gulivets O. M., Volnyanskii D. M., Shtapenko E. P., Luchaninova O. P.

Recommended by the Council for the Quality of Educational Activities
of the USUST

Protocol No. 8 of April 18, 2025

M 79 Molecular physics : manual / O. M. Gulivets, D. M. Volnyanskii, E. P. Shtapenko, O. P. Luchaninova ; ed. by cand. of phys. and mathem. sciences, assoc. prof. O. M. Gulivets ; Ukrainian State University of Science and Technologies. – Electronic edition. – Dnipro : USUST, 2025. – 146 p.

ISBN 978-617-8314-59-0 (PDF)

The manual contains lecture notes and laboratory exercises for the course Molecular Physics.

The manual is intended for mastering the educational component "Molecular Physics" and diploma design in the specialty A4 Secondary Education (A4.08 Secondary Education (Physics and Astronomy)), the educational and professional program "STEM Education". The manual is also intended for use by full-time and part-time students of all specialties of USUST while studying the section Molecular Physics when mastering the educational component "Physics".

Il. 51, tab. 11, bibliogr. 9.

UDC 539.19(075.8)



This work is licensed under Creative Commons License

[«Attribution-NonCommercial-ShareAlike» 4.0 International \(CC BY-NC-SA 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	8
РОЗДІЛ 1. Молекулярна фізика та термодинаміка	10
1.1. Методи та цілі молекулярної фізики і термодинаміки	10
1.2. Макроскопічні параметри системи	12
1.3. Ізопроцеси. Рівняння стану ідеального газу	14
1.4. Розрахунок тиску газу з погляду МКТ	18
1.5. Поняття температури з погляду МКТ	20
РОЗДІЛ 2. Перший закон термодинаміки	22
2.1. Вступ	22
2.2. Внутрішня енергія реального і ідеального газу	23
2.3. Способи передачі енергії	24
2.4. Теплові властивості тіл	26
2.5. Перший закон термодинаміки	27
2.6. Газові закони в ідеальних газах	28
РОЗДІЛ 3. Другий закон термодинаміки	33
3.1. Недосконалість першого закону термодинаміки	33
3.2. Оборотні колові процеси	33
3.3. Види циклів Карно	34
3.4. ККД теплових машин. Нерівність Клаузіуса	38
3.5. Термодинамічні властивості ентропії	38
3.6. Другий закон термодинаміки	41
3.7. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки	42
РОЗДІЛ 4. Термодинамічні потенціали	44
4.1. Загальні відомості	44
4.2. Внутрішня енергія	45
4.3. Вільна енергія Гельмгольца	45
4.4. Ентальпія як термодинамічна функція	46
4.5. Енергія Гіббса як функція стану	47
РОЗДІЛ 5. Третій закон термодинаміки	48
5.1. Теорема Нернста	48
РОЗДІЛ 6. Статистичні розподіли	50
6.1. Елементи теорії ймовірностей	50
6.2. Розподіл Больцмана	51

6.3.Розподіл Максвелла	53
6.4.Розподіл Максвелла-Больцмана	58
6.5.Розподіл енергії за ступенями вільності	59
6.6.Внутрішня енергія і теплоємність ідеального газу	61
РОЗДІЛ 7. Процеси переносу в газах	63
7.1.Довжина вільного пробігу молекули в газах	63
7.2.Дифузія в газовому середовищі. Закон Фіка	64
7.3.Явище переносу в газах. Внутрішнє тертя	66
7.4.Теплопровідність в газах. Закон Фур'є	67
РОЗДІЛ 8.Реальні гази	69
8.1.Відхилення від ідеальної поведінки реальних газів	69
8.2.Модельне рівняння стану неідеального газу	71
8.3.Ізотерми реальних газів. Перехід з рідкого в газоподібний стан	72
8.4.Принцип відповідних станів. Критична точка	75
8.5.Додаткова складова в внутрішній енергії реального газу	76
8.6.Адіабатне дроселювання. Дослід Джоуля–Томсона	77
8.7.Досягнення низьких температур	80
РОЗДІЛ 9. Рідкий стан речовини	81
9.1.Будова та властивості рідини	81
9.2.Енергія в поверхневому шарі рідини. Поверхневий натяг	84
9.3.Адсорбція в поверхневому шарі	86
9.4.Поверхневі явища в рідинах	87
9.5.Викривлена поверхня. Капілярний ефект	90
РОЗДІЛ 10.Кристалічний стан речовини	94
10.1.Властивості кристалічного стану	94
10.2.Види симетрії кристалічної решітки	95
10.3.Типи кристалічних решіток	99
10.4. Структура реальних кристалів. Дефекти	101
ВСТУП ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ	103
Вимоги з охорони праці під час виконання лабораторних робіт	103
Молекулярна фізика	104
Л.Р.№6-1 Визначення універсальної газової сталої	104
Л.Р.№6-2 Вивчення ізотермічного процесу	107

Л.Р.№6-3 Визначення середньої довжини вільного пробігу молекул повітря	110
Л.Р.№6-4 Експериментальне визначення коефіцієнта дифузії	113
Л.Р.№6-5 Визначення коефіцієнта в'язкості повітря капілярним методом	118
Л.Р.№6-6 Визначення коефіцієнта теплопровідності методом нагрітої нитки	123
ТЕРМОДИНАМІКА	128
Л.Р.№ 7-1 Дослідне визначення показника адіабати	128
Л.Р.№ 7-2 Визначення теплоємності твердих тіл	133
Л.Р.№ 7-3 Експериментальне дослідження властивостей ентропії	138
Л.Р.7-4 Визначення зміни ентропії під час ізохорного охолодження повітря	142
Бібліографічний список	145

ПЕРЕДМОВА

Одним з пріоритетних завдань нашої держави на сучасному етапі розвитку суспільства, є програма по підготовці конкурентоспроможних фахівців у галузі освіти, особливо математично-природничого профілю. Дисципліна «Молекулярна фізика» відноситься до обов'язкової компоненти (ОК2.3) освіто-професійної програми (ОП) «STEM-навчання» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти. Метою вивчення навчальної дисципліни «Молекулярна фізика» є набуття теоретичних і практичних знань та вмінь, навичок та інших компетентностей для успішної професійної діяльності в галузі викладання фізики з елементами STEM-освіти.

Метою навчальної дисципліни є набуття таких передбачених освітньою програмою фахових компетентностей: (ФК18) Здатність використовувати комплекс наукових знань з фізики та астрономії у поєднанні із необхідним математичним апаратом для пояснення явищ природи, розуміння сучасної природничо-наукової картини світу; (ФК19) Здатність організовувати та здійснювати дослідницьку діяльність та формулювати доказові висновки на основі отриманої інформації; (ФК20) Здатність видокремлювати істотні ознаки основних одиниць навчального змісту курсу фізики: фізичного явища, величини, закону, фізичної теорії, фундаментального фізичного експерименту, фізичного приладу, технічного пристрою та моделі; обґрунтовано обирати та застосовувати методи й засоби навчання, відповідний дидактичний матеріал для їх пояснення; (ФК21) Здатність здійснювати усі види фізичного експерименту, у тому числі і навчального, відповідно до методики і техніки проведення; (ФК32) Здатність сприймати нові знання в галузі фізики, математики, інформатики та інтегрувати їх в області STEM-освіти, використовуючи здобуті фундаментальні та фахові знання. Здатність зорієнтуватися на рівні фахівця у розв'язанні задач, які лежать поза межами обраної спеціальності.

Відповідно до освітньої програми дисципліна спільно з іншими освітніми компонентами має забезпечити досягнення таких програмних результатів навчання: (РН7) Демонструє знання основ фундаментальних і прикладних наук (відповідно до предметної спеціальності), оперує базовими категоріями та поняттями предметної області спеціальності; (РН23) Вибирає математичні методи розв'язування задач, враховує умови виконання математичних тверджень, коректно проектує умови та твердження на нові класи об'єктів,

аналізує і упорядковує відповідності між поставленою задачею й відомими моделями; (PH26) Класифікує і пояснює основні поняття, закони, теорії, загальну структуру, предмет і методи дослідження фізики, астрономії та методики їх навчання, місце і зв'язки в системі наук, етапи історії їх розвитку; (PH27) Аналізує фізичні явища і процеси на основі фізичних законів, теорій, принципів, із застосуванням відповідних математичних методів; (PH28) Здійснює експериментальну діяльність з фізики, організовує та проводить фізичний експеримент в освітньому процесі; (PH31) Демонструє володіння основами наукових досліджень; організовує навчально-дослідницьку діяльність учнів.

Базова дисципліна «Молекулярна фізика» є передумовою для опанування освітніх компонент в освітньо-професійній програмі «STEM-навчання»: (OK2.4) Електрика і магнетизм; (OK2.6) Атомна та ядерна фізика; (OK2.1) Методика викладання фізики. Молекулярна фізика вивчає будову і властивості речовини, виходячи із молекулярно-кінетичних уявлень. Згідно з цими уявленнями будь-яка речовина складається з великої кількості мікроскопічних частинок (молекул, атомів), що знаходяться в хаотичному неперервному русі. Вказана теорія описує ті властивості тіл, які проявляються в дослідах (тиск, температура, об'єм) як результат дії молекул. При цьому використовується статистичний метод, тобто вивчається поведінка не окремої молекули, а їх великої сукупності. Вивченням різних властивостей і змін стану речовини займається також термодинаміка, яка, не розглядаючи мікроскопічні процеси дає висновки відносно їх протікання. Статистична фізика і термодинаміка взаємно доповнюють одна одну, утворюючи одне ціле [1-6].

Головною метою посібника є намір не тільки всебічно проілюструвати фізичні явища і закони, але й навчити студента їх спостерігати і перевіряти дослідним шляхом. Вони мають сприяти оволодінню технікою фізичного експерименту, отриманню навичок самостійної дослідницької роботи і виробленню вмінь застосовувати теоретичні знання для аналізу і розв'язання в майбутньому конкретних інженерних задач.

Посібник містить конспект лекцій та лабораторний практикум з молекулярної фізики та термодинаміки. Посібник призначений для опанування освітньої компоненти «Молекулярна фізика» та дипломного проектування за спеціальністю А4 Середня освіта (А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія)), освітньо-професійної програми «STEM-навчання». Посібник також призначено

для використання студентами денної та безвідривної форми навчання всіх спеціальностей університету (УДУНТУ) під час вивчення розділу молекулярна фізика та термодинаміка при опануванні освітньої компоненти «Фізика».

РОЗДІЛ І. МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

1.1. Методи та цілі молекулярної фізики і термодинаміки

Молекулярна фізика і термодинаміка вивчають фізичні властивості макроскопічних тіл, що перебувають як у рівноважному, так і в нерівноважному станах і складаються з великої кількості мікроскопічних частинок (атомів, молекул, іонів). Відрізняючись різним підходом до досліджуваних явищ, ці розділи фізики взаємодоповнюють один одного [1-6].

Молекулярна фізика – це галузь фізики, у якій вивчаються фізичні властивості тіл у різних агрегатних станах на основі розгляду їхньої мікроскопічної будови. Наприклад, аналізуючи тиск газу, молекулярна фізика виходить з розгляду ударів молекул газу об стінки посудини. Коло питань, охоплених молекулярною фізикою, дуже широке. У ній розглядаються будова газів, рідин і твердих тіл, їх зміни під дією зовнішніх умов (температури, тиску, електричного і магнітного полів тощо), явища переносу (дифузія, теплопровідність, внутрішнє тертя), фазові рівноваги і процеси фазових переходів (плавлення, випаровування, конденсація, кристалізація та ін.), критичний стан речовини, поверхневі явища на межах розділу різних фаз. Крім перерахованих макроскопічних явищ молекулярна фізика розглядає властивості і будову окремих молекул і атомів. Однак ці питання є предметом атомної фізики і тут не розглядаються. У цьому посібнику розглядаються тільки макроскопічні явища, що є предметом молекулярно-кінетичної теорії будови речовини. Основні положення цієї теорії такі: усі тіла складаються з атомів і молекул; атоми і молекули в тілах перебувають у стані безупинного хаотичного руху; атоми і молекули різних речовин взаємодіють по-різному.

У початковий період розвитку молекулярно-кінетичній теорії був притаманний гіпотетичний характер. У ХХ ст. гіпотеза про молекулярну будову речовини була незаперечно підтверджена експериментально, і молекулярно-кінетична теорія в основному втратила гіпотетичний характер, зберігши його лише в плані використання спрощених ідеалізованих моделей. Наприклад, моделлю одноатомної молекули служить кулька, багатоатомних молекул – система кульок

із жорсткими чи пружними зв'язками. Теоретичною моделлю є так званий ідеальний газ, що являє собою сукупність однакових молекул, що хаотично рухаються, взаємодія між якими зводиться до пружного зіткнення, розміри їх нескінченно малі порівняно з відстанями між ними, і в умовах певних досліджень ці розміри можна не враховувати.

Для систем з великою кількістю частинок характерними є не динамічні, а статистичні закономірності. Розглянемо це питання докладніше. Якщо в певну мить часу відомі координати тіла і закон зміни стану його руху, то, вирішуючи рівняння динаміки, можна в будь-який момент часу визначити положення цього тіла відносно обраної системи відліку. Для окремих матеріальних частинок чи для систем, що складаються з невеликої кількості частинок, такий метод є прийнятним, а закономірності зміни стану таких тіл (тобто їх поведінку) називають динамічними. Для систем з великою кількістю частинок такий шлях, по-перше, є дуже громіздким, а по-друге, що саме головне, велике число частинок у макроскопічних тілах призводить до появи нових, так званих статистичних, закономірностей у поведженні таких тіл. Це поведження в широких межах не залежить від конкретних початкових умов стану окремих частинок. Як підтверджує досвід, така система, будучи надана сама собі, набуває рівноважного стану, властивості якого визначаються тільки початковою кількістю частинок, їх сумарною енергією та іншими подібними характеристиками.

Прикладом появи нових закономірностей для систем з великою кількістю частинок можуть бути температура і тиск, властиві газу в цілому, але не властиві окремим молекулам, тому що тиск і температура газу – це макроскопічні поняття і є усередненням імпульсу та енергії молекул. Таким чином, молекулярно-кінетична теорія при вирішенні своїх завдань використовує методи статистичної фізики, що має на меті визначення властивостей макроскопічних тіл через властивості і взаємодію мікрочастинок, з яких складаються ці тіла. Тому статистичну фізику називають мікроскопічною теорією. Ту частину молекулярно-кінетичної теорії, що вивчає властивості речовини в стані рівноваги, називають статистичною фізикою рівноважних процесів, або просто статистичною фізикою. Ту частину, у якій вивчаються нерівноважні процеси в тілах, називають статистичною фізикою нерівноважних процесів, або фізичною кінетикою.

Термодинаміка вивчає властивості макротіл як у рівноважному, так і в нерівноважному станах. Термодинаміка нерівноважних процесів – це спеціальний розділ фізики, і у цьому посібнику не розглядається. Термодинаміку рівноважних процесів, з якої почала розвиватися термодинаміка як загальна теорія теплоти, називають феноменологічною термодинамікою або просто термодинамікою. Ця її назва і використовуватиметься надалі.

Термодинаміка не вводить ніяких спеціальних гіпотез про будову речовини і фізичну природу теплоти. Її висновки засновані на загальних принципах або законах, що є узагальненням дослідних фактів. Вона вивчає властивості тіл і перетворення одних видів енергії на інші, не вникаючи в мікроскопічні процеси, що протікають у тілах. Вона користується експериментальними даними й обчисленнями, для яких розгляд мікроскопічних моделей не є обов'язковим. З цієї причини її називають феноменологічною. Наприклад, той же самий тиск газу на стінки посудини в термодинаміці розглядається як деякий параметр, який можна виміряти експериментально чи обчислити, вирішуючи задане рівняння, але який не потребує розкриття його мікроскопічного змісту. Застосування методів статистичної фізики в термодинаміці рівноважних і нерівноважних процесів свідчить, що феноменологічні закони термодинаміки є загальним проявом властивостей сукупності великої кількості частинок, що утворюють цю систему, і мають статистичний характер.

1.2. Макроскопічні параметри системи

Під системою взагалі розуміємо безліч елементів, що перебувають у певних відносинах і зв'язках один з одним, і утворюють певну цілісність, єдність [1-3]. Очевидно, що під системою тіл варто розуміти сукупність взаємодіючих тіл, для яких розглядаються деякі загальні властивості. Одне макроскопічне тіло теж можна назвати системою, маючи на увазі те, що воно складається з безлічі взаємодіючих між собою атомів або молекул. Тіла, що не входять в обрану таким способом систему, але здатні впливати на неї, називають зовнішнім середовищем або просто середовищем. Систему тіл, що не можуть обмінюватися енергією і речовиною з навколишнім середовищем, називають ізольованою чи замкненою системою. Така система насправді точно ніколи не реалізується, отже, поняття замкненої системи є ідеалізацією.

Сукупність фізичних тіл, що можуть взаємодіяти між собою та з зовнішнім середовищем, обмінюючись енергією і речовиною, називають термодинамічною системою. Термодинамічна система складається з досить великої кількості структурних частинок (атомів, молекул тощо), і її стан можна характеризувати макроскопічними параметрами. **Параметр** – це фізична величина, що характеризує певну властивість процесу, явища, системи (наприклад, об'єм, який займає газ, температура тіла, кінетична енергія тіла та ін.). Параметр може бути вимірний чи розрахований за певними рівняннями.

Під процесом розуміємо послідовну зміну станів системи. Кожна система в будь-який момент часу перебуває в якомусь стані. Стан системи, описаний за допомогою макроскопічних параметрів, називається макроскопічним станом або макростаном. Саме в цьому розумінні поняття стану вживається в термодинаміці.

Макроскопічні параметри мають зміст середніх значень (за великий проміжок часу) деяких функцій системи, які характеризують її стан. Макроскопічні параметри системи підрозділяють на внутрішні та зовнішні. Внутрішні параметри визначають внутрішній стан системи. Зовнішні параметри визначаються зовнішніми тілами і силовими полями, що діють на систему. Розглянемо деякі приклади.

Нехай газ міститься у посудині з нерухомими стінками. Об'єм, який займає газ у даному випадку, є зовнішнім параметром, оскільки він визначається розташуванням зовнішніх тіл – стінок посудини. Тиск газу на стінки посудини залежить від швидкостей теплового руху молекул. У даному випадку він є внутрішнім параметром.

Якщо параметри системи тривалий час не змінюються та у системі немає яких-небудь стаціонарних потоків (теплоти, деякої речовини тощо), то кажуть, що система перебуває у стані термодинамічної рівноваги. Досвід підтверджує, що будь-яка нерівноважна термодинамічна система, будучи надана сама собі, спонтанно перейде в рівноважний стан. Спонтанний процес переходу системи в стан термодинамічної рівноваги називають релаксацією, а час, витрачений на такий перехід – часом релаксації. Процеси, що складаються з безупинно змінюючих один одного станів рівноваги, називають **квазістатичними** чи **квазірівноважними** [4-6]. Найчастіше їх називають просто рівноважними. Ясно, що такі процеси повинні протікати нескінченно повільно і що вони у природі не існують. Однак деякі процеси протікають подібно рівноважним. Введення поняття рівноважних процесів суттєво спрощує термодинамічний розгляд реальних явищ.

Для рівноважних термодинамічних систем вводиться поняття температури як макроскопічного параметра стану, що має однакове значення для всіх макроскопічних частин системи.

Узагальнення численних експериментальних даних дає змогу зробити висновок про те, що в стані термодинамічної рівноваги кожний внутрішній параметр системи є однозначною функцією зовнішніх параметрів і температури системи.

1.3. Ізопроееси. Рівняння стану ідеального газу

Найпростішим об'єктом досліджень в молекулярній фізиці і термодинаміці є ідеальний газ. Багато газів (водень, гелій, кисень, повітря тощо) за звичайних температур та атмосферних тисків з деяким наближенням можна вважати ідеальними. Так, за звичайних умов концентрація газів становить приблизно 10^{25} м^{-3} . За такої концентрації середня відстань між молекулами ($\approx 10^{-8} \text{ м}$) настільки велика в порівнянні з їх розмірами ($\approx 10^{-10} \text{ м}$), що силами взаємодії між молекулами можна знехтувати. Сумарний власний об'єм молекул в об'ємі 1 м^3 приблизно дорівнює 10^{-5} м^3 , і його за певного наближення теж можна не враховувати.

На основі експериментів з такими досить розрідженими газами було виявлено ряд законів, які строго виконуються для ідеальних газів, а для реальних газів можуть бути використані лише за певних умов: не дуже низька температура, відносно низький тиск, проста структура, малий розмір і низька концентрація молекул газу та ін. [1-6]

Закон Бойля–Маріотта. У 1662р. англійський вчений Р.Бойль, вимірюючи об'єм газу за різного тиску, виявив, що за постійної температури об'єм V даної маси газу обернено пропорційний до його тиску, тобто

$$PV = \text{const} \quad (1.1)$$

де const – постійна величина, пропорційна кількості молів газу і його абсолютній температурі. Незалежно від Р. Бойля французький вчений Е. Маріотт у 1676р. дійшов такого ж висновку. Це відкриття і отримало назву закону Бойля–Маріотта.

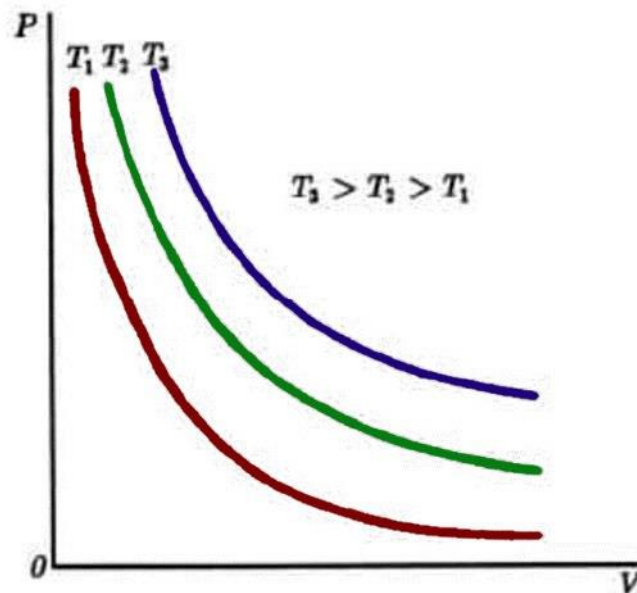


Рис 1.1. Графіки ізотермічних процесів.

Процес, що відбувається при постійній температурі, називають **ізотермічним**. Графік залежності між параметрами стану газу при постійній температурі називають ізотермою. Ізотерми в координатах P, V є гіперболами, розташованими на графіку тим вище, чим вища температура, при якій проходить процес. (Рис 1.1)

Закон Гей-Люссака. У 1802 р. французький учений Ж.Л. Гей-Люссак опублікував виявлений ним закон, згідно з яким об'єм даної маси газу за постійного тиску змінюється лінійно з температурою, тобто:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t), \quad (1.2)$$

де V_t і V_0 – об'єми газу відповідно при температурах t_t і $t_0 = 0^\circ\text{C}$;

α – термічний коефіцієнт розширення при постійному тиску.

Величина α для всіх газів за нормальних умов приблизно однакова і дорівнює $\frac{1}{273} \text{K}^{-1}$ у разі вимірювання температури газу в градусах Кельвіна.

Переходячи до абсолютної шкали температур, рівняння закону Гей-Люссака можна записати у вигляді:

$$V_T = \alpha V_0 T \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1.3)$$

Процес, що відбувається при постійному тиску, називають **ізобарним**. Графік залежності між параметрами стану газу при постійному тиску називають ізобарою, яка в координатах V, t зображується прямою (Рис 1.2)

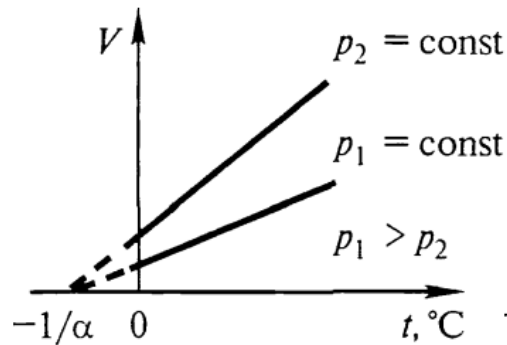


Рис 1.2. Графіки ізобарічних процесів

Закон Шарля. Французький фізик Ж. Шарль у 1787р. виявив закон, відповідно до якого тиск даної маси газу при постійному об'ємі змінюється лінійно з температурою, тобто:

$$P_t = P_0(1 + \alpha t) \quad (1.4)$$

де P_t і P_0 - тиск газу відповідно за температур t_t і $t_0 = 0^\circ\text{C}$; γ - термічний коефіцієнт тиску за постійного об'єму. Величина γ для всіх газів за нормальних умов приблизно однакова і, аналогічно величині α , дорівнює $\frac{1}{273} \text{K}^{-1}$.

Переходячи до абсолютної шкали температур, закон Шарля запишемо у вигляді рівняння:

$$P_T = \gamma P_0 T \quad \text{або} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1.5)$$

Процес, що відбувається при постійному об'ємі, називають **ізохорним**. Графік залежності між параметрами стану газу при постійному об'ємі називають ізохорою, яка в координатах P, t зображується прямою (рис. 1.3)

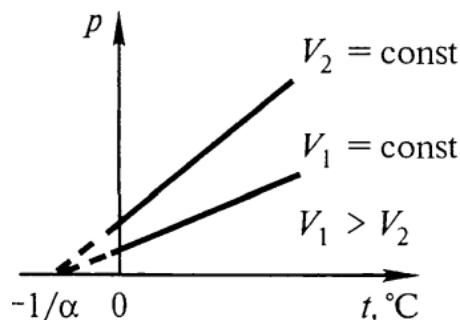


Рис. 1.3. Графіки ізохоричних процесів

Закон Авогадро. У 1805 р. Гей-Люссак сформулював закон з'єднувальних об'ємів для газів, відповідно до якого об'єми газів, що реагують між собою чи утворюються при хімічній реакції, знаходяться у відношеннях невеликих цілих чисел. Для пояснення цього емпіричного закону італійський вчений А.Авогадро в 1811р. висунув гіпотезу, відповідно до якої в рівних об'ємах різних газів за однакових температур і тисків міститься однакове число молекул. Ця гіпотеза була підтверджена дослідно з точністю, що відповідає відхиленню реального газу від ідеального, і в даний час вважається законом Авогадро.

А із закону Авогадро випливає, що один моль будь-якого газу, близького за станом до ідеального, за однакових температур і тисків займає один і той же об'єм.

За нормальних умов цей об'єм $V_\mu = 0,0224 \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$. Це призводить до такого співвідношення між густинами ρ , молярними масами μ і питомими об'ємами V двох газів:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1.6)$$

Питомий об'єм – це об'єм одиниці маси речовини. **Молярна маса** – це маса одного моля речовини. Під молем розуміємо кількість речовини, що містить стільки ж структурних одиниць (молекул, атомів чи інших частинок), скільки атомів міститься в ізотопі вуглецю ^{12}C масою 0,012 кг. Це число атомів або молекул називають **числом Авогадро** ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}$).

Рівняння стану ідеального газу. Оскільки відповідно до законів Бойля-Маріотта і Гей-Люссака об'єм даної маси газу є функцією тиску і температури:

$$V = f(P, T), \quad (1.7)$$

то його повний диференціал:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Оскільки V_0 не є функцією температури, то рівняння (1.3) можна записати у вигляді: $V = C_2 T$. Тоді з рівнянь (1.1) і (1.3) знаходимо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} \quad (1.8)$$

Підставивши значення системи рівнянь (1.8) у рівняння (1.7), одержимо:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (1.9)$$

Після інтегрування (1.9), одержимо:

$$\ln P + \ln V - \ln T = \ln C \quad (1.10)$$

де C – стала інтегрування. Потенціюючи це рівняння, одержимо рівняння стану ідеального газу:

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \quad (1.11)$$

Це рівняння було отримано в 1834 р. французьким фізиком Б.Клапейроном. Більш універсальний вигляд рівняння (1.11) для одного моля газу з об'ємом V_μ :

$$PV_\mu = RT, \quad (1.12)$$

де R – постійна величина, що відповідно до закону Авогадро буде однаковою для всіх газів, якщо кількість газу дорівнює одному молю. Тому її називають універсальною газовою сталою. Чисельно її значення, що дорівнює $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$, можна підставивши в рівняння (1.11) значення (P_0) , $(V_{0\mu})$, (T_0) за нормальних умов.

Помноживши рівняння (1.12) на число молів $\nu = \frac{m}{\mu}$, одержимо рівняння стану ідеального газу для довільної маси газу:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (1.13)$$

Рівняння (1.12) і (1.13) називають рівняннями стану ідеального газу.

Вони поєднують усі газові закони: Бойля-Маріотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро [1-6].

1.4. Розрахунок тиску газу з погляду МКТ

Одним з основних завдань кінетичної теорії газів є розрахунок тиску газу на основі молекулярно-кінетичних уявлень (молекулярно-кінетичної теорії МКТ). Це завдання істотно спрощується для випадку ідеального газу чи газу, близького до нього за властивостями: досить розрідженого газу, для якого в першому наближенні можна знехтувати розмірами молекул і зіткненнями їх одна з одною, і

необхідно врахувати тільки зіткнення молекул зі стінками посудини, у якій міститься газ.

Припустимо, що такий газ у стані термодинамічної рівноваги міститься у посудині, яка має форму прямокутного паралелепіпеда (рис 1.4). Розрахуємо тиск газу на грань із площею S . При зіткненні молекул газу зі стінкою посудини змінюється складова імпульсу молекули, спрямована перпендикулярно до стінки. Отже, зміна імпульсу молекули масою m_i при одиничному зіткненні її зі стінкою буде рівною $m_i v_i - (-m_i v_i) = 2m_i v_i$.

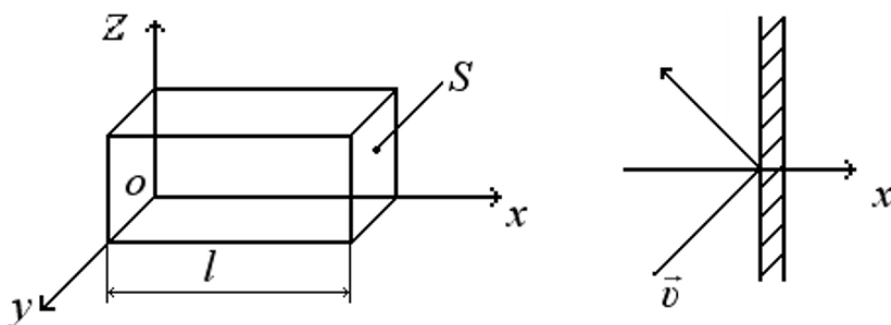


Рис 1.4. Газ у посудині, яка має форму прямокутного паралелепіпеда

За одиницю часу молекула зіткнеться зі стінками $z = \frac{1}{\tau}$ – де τ – середній час, за який молекула зробить один удар.

Враховуючи, що $\tau = \frac{2l}{v_x}$, а $z = \frac{v_x}{2l}$. Відповідно до другого і третього законів Ньютона сумарна сила, яка діє на стінку з боку всіх N молекул газу, що міститься у посудині, дорівнює повній зміні імпульсу цих молекул за одиницю часу:

$$F_x = \sum_{i=1}^N z \cdot 2m_i v_i = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2, \quad (1.14)$$

Тиск газу на розглянуту грань буде дорівнювати:

$$P_x = \frac{F_x}{S} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_i v_{ix}^2, \quad (1.15)$$

де V – об'єм газу.

Шляхом аналогічних міркувань можна одержати рівняння для тисків газу в напрямках осей y і z :

$$P_y = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_i v_{iy}^2, \quad P_z = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_i v_{iz}^2, \quad (1.16)$$

Оскільки в стані термодинамічної рівноваги газу ймовірність руху його молекул у всіх напрямках однакова, то $P_x = P_y = P_z$.

Тому в напрямку x буде $\sum_{i=1}^N m_i v_{ix}^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$, і тиску газу на стінки посудини дорівнює:

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{W_k}{V}, \quad (1.17)$$

Де W_k - кінетична енергія всіх молекул.

Для однорідного газу маси всіх молекул однакові ($m_i = m_0$), швидкості v_i різні, і рівняння для тиску набирає вигляду:

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{N}{3V} m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \langle W_{K_0} \rangle = \frac{2}{3} n \langle W_{K_0} \rangle, \quad (1.18)$$

де $n = \frac{N}{V}$ - концентрація молекул газу, $\langle W_{K_0} \rangle$ - їх середня кінетична енергія.

Формули (1.17) і (1.18) застосовні як до нерелятивістських так і до релятивістських рухів. В останньому випадку необхідно враховувати залежність маси молекули від швидкості руху.

При виведенні цих формул не враховувалася структура молекул, їх зіткнення, внутрішньо-молекулярний рух. Але при обчисленні тиску газу всі ці фактори не відіграють ніякої ролі. Істотна тільки зміна імпульсу молекули під час зіткнення зі стінкою посудини, тобто зміна стану її поступального руху. Таким чином, у випадку врахування перерахованих вище факторів формули (1.17) і (1.18) залишаються справедливими, якщо розуміти під швидкістю молекули швидкість її поступального руху, а під кінетичною енергією – кінетичну енергію поступального руху [1-6].

1.5. Поняття температури з погляду МКТ

Поняття температури вводиться для характеристики різного ступеня нагрітості тіл. Уявлення про температуру ввійшло в науку через почуттєві сприйняття людини ступіні нагрітості тіл, засновані на чуттєвому сприйнятті, є суб'єктивними, дуже обмеженими і неточними. В основу кількісного визначення температури мають бути покладені фізичні явища, вільні від суб'єктивізму чуттєвих сприйнять. До таких явищ належить тепловий рух мікрочастинок, з яких складається макроскопічне тіло або система тіл. Цей рух призводить до розігріву тіла. Рівновірогідність цього руху в усіх напрямках призводить до того, що надана

сама собі макроскопічна система приходить у стан термодинамічної рівноваги, в якому, строго кажучи, і має фізичний сенс поняття температури. Отже, фізичне визначення температури повинно ґрунтуватися на такій фізичній величині, котра характеризує стан тіла, і була б автоматично однаковою для будь-яких двох тіл, що перебувають в тепловій рівновазі одне з одним. Цією чудовою властивістю володіє середня кінетична енергія поступального теплового руху мікрочастинок тіла. Ця енергія і обирається мірою температури. Для прикладу розглянемо температуру газу.

На основі рівнянь (1.13) і (1.18) знаходимо, що $\frac{m}{\mu}RT = \frac{2}{3}N\langle W_{K_0} \rangle$.

Якщо число молів: $\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}$. Отже $\frac{RT}{N_A} = \frac{2}{3}\langle W_{K_0} \rangle$.

Відношення універсальної сталої R до числа Авогадро

$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ називають **сталою Больцмана**. Враховуючи це, знаходимо зв'язок між температурою газу T і середньою кінетичною енергією $\langle W_{K_0} \rangle$ поступального руху його молекул:

$$T = \frac{1}{k} \cdot \frac{2}{3} \langle W_{K_0} \rangle. \quad (1.19)$$

Оскільки $\langle W_{K_0} \rangle = m_0 \frac{v^2}{2}$, то на основі рівняння (1.19) середня швидкість теплового поступального руху (яку називають середньо-квадратичною швидкістю) молекул газу може бути виражена рівнянням:

$$\langle v \rangle_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (1.20)$$

де m_0 – маса молекули.

Відповідно до рівняння (1.19) абсолютна температура тіла є мірою середньої кінетичної енергії поступального руху молекул. З цього визначення абсолютної температури випливає, що абсолютний нуль відповідав би такій температурі, за якої б припинився поступальний рух молекул.

На підставі рівняння (1.19) знаходимо, що температурі 1 К відповідає середня енергія $2,07 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$.

У найбільших випадках застосовуються температурні шкали Цельсія, Кельвіна і Фаренгейта, співвідношення між якими приводяться у рівнянні (1.21):

$$n^{\circ}C = (n + 273,15)K = (1,8n + 32)^{\circ}F \quad (1.21)$$

Таким чином температура кипіння води за шкалою Цельсія $100^{\circ}C$, за шкалою Кельвіна $373,15\text{ K}$, Фаренгейта $(180 + 32)^{\circ} = 212^{\circ}F$

Завдання для самоконтролю

1. Що вивчає молекулярна фізика і термодинаміка?
2. В чому полягає мікроскопічне тлумачення макроскопічних параметрів?
3. Сформулюйте рівняння стану ідеального газу.
4. В чому полягають основні газові закони?
5. Як пояснюється тиск газу з погляду молекулярно-кінетичної теорії?
6. Як пояснюється температура з погляду молекулярно-кінетичної теорії?

II. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1. Вступ

Термодинаміка – це наука про найбільш загальні властивості макроскопічних систем, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги, і процеси переходу між цими станами. Вона дає повний кількісний опис оборотних процесів, а для необоротних процесів установлює лише визначені нерівності та вказує на напрямок їх перебігу. Термодинамічний процес називають оборотним, якщо він допускає повернення системи в первісний стан без того, щоб у навколишньому середовищі залишилися які-небудь зміни. Рівноважні процеси є оборотними.

Термодинаміка базується на основі фундаментальних законів, які є узагальненням численних спостережень, і виконуються незалежно від конкретної природи утворюючих систему тіл. Тому закономірності у співвідношеннях між фізичними величинами, відкриті термодинамікою, мають універсальний характер.

Перший закон термодинаміки виражає принцип збереження енергії для тих макроскопічних явищ, у яких одним із істотних параметрів, що визначають стан системи, є температура. Тому викладу сутності першого закону термодинаміки

повинен передувати розгляд тих видів енергії системи, які розглядає термодинаміка.

2.2. Внутрішня енергія реального і ідеального газу

Усяка термодинамічна система в будь-якому стані має деяку повну енергію W , що враховує:

- кінетичну енергію механічного руху всієї системи як цілого або її макроскопічних частин;
- потенціальну енергію, що залежить від положення системи у зовнішньому силовому полі (гравітаційному, електричному);
- внутрішню енергію U , що залежить тільки від внутрішнього стану системи.

У термодинаміці розглядають макроскопічні умовно нерухомі системи, не враховуючи їх потенціальну енергію у зовнішніх силових полях. Для абстрагованих у такий спосіб систем значення повної і внутрішньої енергії співпадають. Тому поняття внутрішньої енергії є одним з основних у термодинаміці. До складу внутрішньої енергії входить енергія усіх видів руху і взаємодії усіх частинок (атомів, молекул, іонів, електронів тощо), що утворюють дослідну систему. Так наприклад, у внутрішню енергію газоподібного тіла входять:

- кінетична енергія хаотичного (теплого) поступального й обертального рухів молекул;
- кінетична і потенціальна енергія коливань атомів у молекулах;
- потенціальна енергія, зумовлена силами міжмолекулярної взаємодії;
- енергія взаємодії електронів в атомах і молекулах між собою і ядрами;
- енергія руху і взаємодії нуклонів у ядрах.

Зміна внутрішньої енергії при переході з деякого стану 1 у стан 2 не залежить від виду процесу переходу, а залежить тільки від початкового і кінцевого станів цієї системи. Зокрема, якщо в результаті будь-якого процесу система повертається у вихідний стан, то повна зміна її внутрішньої енергії дорівнює нулю:

$$\oint dU \equiv 0. \quad (2.1)$$

Зміна внутрішньої енергії dU є повним диференціалом термодинамічних координат, а внутрішня енергія системи є однозначною функцією термодинамічного стану системи.

Внутрішня енергія системи у стані термодинамічної рівноваги залежить тільки від температури і зовнішніх параметрів системи. Наприклад, внутрішня енергія U системи постійної маси m залежить від температури T і об'єму V системи:

$$U = f(V, T) \quad (2.2)$$

Внутрішня енергія, подібно до потенціальної енергії в механіці, може бути визначена тільки з точністю до деякої постійної U_0 , що залежить від вибору стану, в якому внутрішню енергію системи приймають рівною нулю. Однак це несуттєво, тому що в термодинаміці визначають не абсолютні значення внутрішньої енергії U , а лише її зміну в розглянутих процесах. Тому в термодинаміці під внутрішньою енергією розуміють тільки ті її складові, що змінюються в розглянутих термодинамічних процесах. Враховуючи це, під внутрішньою енергією реального газу можна розуміти всі перелічені складові, а під внутрішньою енергією ідеального газу тільки кінетичну енергію поступального й обертального рухів молекул, як повну внутрішню енергію газоподібного тіла [1-6].

2.3. Способи передачі енергії

У разі взаємодії системи з зовнішніми тілами можливі два різних способи зміни енергії цієї системи: шляхом здійснення роботи і шляхом теплообміну. Відповідно до цього говорять, що обмін енергією між системою і зовнішніми тілами здійснюється у формі роботи і у формі теплоти.

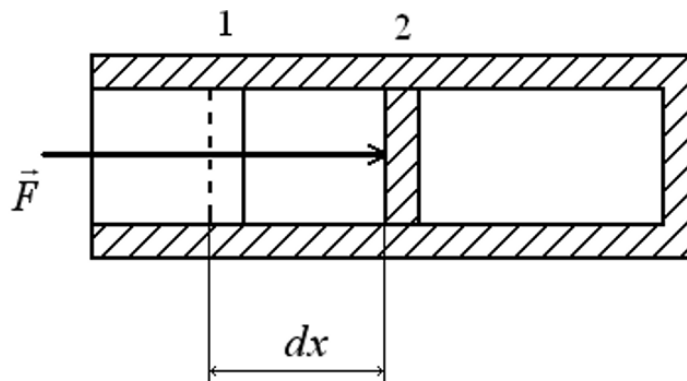


Рис 2.1. Робота над газом під час стискання в циліндрі

Робота є кількісною мірою енергії, якою система обмінюється із зовнішніми тілами в результаті механічної взаємодії з ними. Оскільки за визначенням робота є добутком сили на шлях, то виконання роботи над макроскопічно нерухомою системою означає, що повинні рухатися зовнішні тіла, що діють на систему, тобто

мають змінюватися форма чи об'єм системи. Так, над газом в циліндрі, робота буде виконуватися під час стискання газу. Під час переміщення поршня на відстань dx (рис 2.1) виконується робота:

$$\delta A = F_x dx = P S dx = P dV \quad (2.3)$$

Під час переміщення поршня з положення 1 у положення 2 буде виконана робота:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (2.4)$$

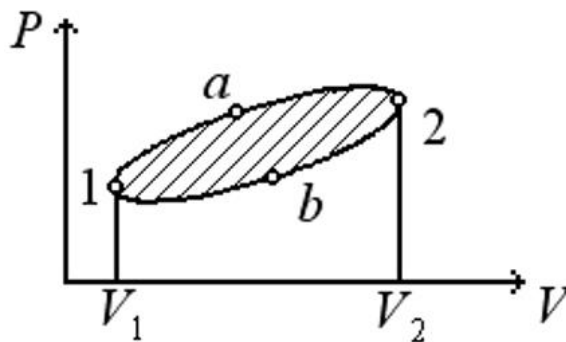


Рис 2.2. Робота при переході системи зі стану 1 в стан 2

При переході системи зі стану 1 в стан 2 робота залежить від способу переходу. Так, робота процесу переходу зі стану 1 у стан 2 через різні стани a і b не однакова, а результуюча робота повного процесу $1-a-2-b-1$ не дорівнює нулю, а пропорційна заштрихованій на рис 2.2 площі:

$$\oint \delta A \neq 0 \quad (2.5)$$

Зі сказаного вище випливає, що δA не є повним диференціалом, а робота A не є функцією стану системи [1-6].

Теплота є мірою енергії, якою система обмінюється з зовнішнім середовищем шляхом теплопередачі, тобто без здійснення механічної роботи. Передача енергії у вигляді теплоти може здійснюватися шляхом конвекційного обміну (передача енергії від опалювальних приладів), теплопровідності (теплообмін при контакті тіл) і теплообмінного випромінювання (наприклад, потік сонячної енергії). Якщо система виходить з якогось початкового стану, а потім повертається в цей стан, то повна зміна теплоти для даної системи не завжди дорівнює нулю:

$$\oint \delta Q \neq 0. \quad (2.6)$$

Отже, δQ не є повним диференціалом, а теплота Q не є функцією стану системи.

Таким чином, на відміну від внутрішньої енергії, що є однозначною функцією стану термодинамічної системи, поняття теплоти і роботи в термодинаміці застосовують в зв'язку з процесом зміни стану системи. Вони є енергетичними характеристиками цього процесу. Теплоту і роботу можна розглядати як способи обміну енергією між взаємодіючими тілами, але не як різні види енергії. Обидва ці способи обміну енергією не рівноцінні, але в реальних умовах завжди супроводжують один одного. Так, здійснення роботи над системою може призвести до зміни будь-якого виду енергії, у тому числі й кінетичної енергії поступального руху мікрочастинок системи, а значить, і до зміни температури системи. При нагріванні тіла розширюються, та виконується робота проти зовнішніх сил. Теплота і робота вимірюються в одиницях енергії джоулях.

2.4. Теплові властивості тіл

Для характеристики теплових властивостей тіл у термодинаміці широко застосовується поняття теплоємності. Під теплоємністю тіла розуміємо відношення кількості теплоти δQ отриманої тілом за нескінченно малої зміни його температури, до цієї зміни:

$$C_m = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.7)$$

Як підтверджує досвід, теплоємність тіла залежить від його хімічного складу, маси і термодинамічного стану, а також від виду процесу зміни стану тіла у разі надання йому кількості теплоти δQ .

Для однорідних тіл зручно скористатися поняттями питомої і молярної теплоємності. Під питомою теплоємністю $C_{\text{пит}}$ розуміємо теплоємність одиниці маси речовини:

$$C_{\text{пит}} = \frac{C_m}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.8)$$

Молярна теплоємність – це теплоємність одного моля речовини:

$$C = C_{\text{пит}} \cdot \mu = \frac{\mu}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.9)$$

На підставі рівнянь (2.7) – (2.9) кількість теплоти δQ , що надана тілу під час зміни його температури на dT , можна виразити рівнянням:

$$\delta Q = C_m \cdot dT = C_{\text{пит}} \cdot m \cdot dT = C \frac{m}{\mu} dT \quad (2.10)$$

Залежність теплоємності від виду процесу зміни стану системи простежимо під час розгляду ізопроцесів ідеального газу.

2.5. Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки – це закон збереження енергії для систем, у яких істотну роль відіграють теплові процеси. Чітке формулювання першого закону термодинаміки виявилось можливим завдяки енергетичній еквівалентності теплоти і роботи, що було доведено Майєром у 1842 р. та Джоулем у 1843 р.

Якщо термодинамічній системі надати ззовні деяку кількість теплоти ΔQ і виконати над цією системою роботу $\Delta A'$ зовнішніми силами, то внутрішня енергія цієї системи зміниться на величину ΔU :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A' \quad (2.11)$$

Робота $\Delta A'$ зовнішніх сил над системою дорівнює за величиною і протилежна за знаком роботі ΔA , виконаній системою проти зовнішніх сил: $\Delta A' = -\Delta A$. З урахуванням цього рівнянню (2.11) можна надати вигляду:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A \quad (2.12)$$

Для нескінченно малої зміни стану системи маємо:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (2.13)$$

Це і є математичний запис першого закону термодинаміки, який можна сформулювати в такий спосіб:

„Теплота, що надається системі, витрачається на зміну внутрішньої енергії системи і на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил”.

У випадку колових процесів, коли система проходить ряд змін і повертається у вихідний стан, $\Delta U = \oint dU \equiv 0$ і $\delta Q = \delta A$ тобто перший закон термодинаміки стверджує: *Якщо система виконує цикловий процес, то повна кількість теплоти, надана системі в цьому процесі, дорівнює виконаній нею роботі.* (Так було сформульовано перший закон термодинаміки Г.Гельмгольцем у 1847р)

На підставі рівняння (2.13) знаходимо: якщо у випадку колових процесів $\Delta Q = 0$, то і $\Delta A = 0$ Звідси випливає таке формулювання першого закону термодинаміки: *Неможливий процес, єдиним результатом якого було би*

виконання роботи без яких-небудь змін в інших тілах, або ...Неможливий вічний двигун першого роду.

Уся ця різноманітність формулювань першого закону термодинаміки виражає єдину його суть – закон збереження енергії системи у випадку теплових процесів.

Для однорідних тіл, здатних виконати роботу тільки у разі зміни об'єму, рівняння (2.13) можна записати у вигляді:

$$\delta Q = dU + PdV, \quad (2.14)$$

а з урахуванням рівняння (2.10), одержуємо:

$$C \frac{m}{\mu} dT = dU + PdV. \quad (2.15)$$

2.6. Газові закони в ідеальних газах

Щоразу, застосовуючи на практиці методи термодинаміки (розрахунки теплових двигунів, холодильних машин тощо) досить часто доводиться мати справи з ізопроцесами в газах, тобто з такими процесами, під час перебігу яких один з основних параметрів (P, V, T) і маса газу не змінюються. Розглянемо деякі з них.

Ізохорний процес – процес, що відбувається за постійного об'єму газу. У координатах $P - V$ він має вигляд прямої, що називають **ізохорою** (рис. 2.3а). Оскільки $V = \text{const}$, то $dV = 0$, $\delta A = 0$ і для ізохорного процесу рівняння (2.14) набирає вигляду:

$$\delta Q = dU = C_V \frac{m}{\mu} dT \quad (2.16)$$

Тобто уся теплота, отримана системою в ізохорному процесі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії.

При зміні температури газу від T_1 до T_2 зі збереженням об'єму зміна його внутрішньої енергії та кількість наданої йому теплоти може бути виражена рівнянням:

$$\Delta U = \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{m}{\mu} dT, \quad (2.17)$$

а теплоємність одного моля за постійного об'єму:

$$C_V = \frac{m}{\mu} \frac{dU}{dT} \quad (2.18)$$

Ізобарний процес – процес, що відбувається за постійного тиску. У координатах $P - V$ він зображується прямою, названою ізобарою (рис. 2.3б). На основі рівняння Менделєєва-Клапейрона при $P = \text{const}$ знаходимо:

$$PdV = \frac{m}{\mu} R dT.$$

З урахуванням цього, а також рівнянь (2.10) та (2.16), рівняння (2.14) набуває вигляду:

$$C_P \frac{m}{\mu} dT = C_V \frac{m}{\mu} dT + R \frac{m}{\mu} dT. \quad (2.19)$$

З цього рівняння знаходимо зв'язок між молярною теплоємністю газу за постійного тиску C_P і його молярною теплоємністю при постійному об'ємі C_V :

$$C_P = C_V + R \quad (2.20)$$

Це співвідношення називають рівнянням Р. Майєра.

Зі співвідношення $\delta A = PdV = \frac{m}{\mu} R dT$ знаходимо:

$$R = \frac{\delta A}{\left(\frac{m}{\mu}\right) dT} \quad (2.21)$$

З рівняння (2.21) випливає, що універсальна газова стала R чисельно дорівнює роботі, виконаній одним молем ідеального газу під час його ізобарного нагрівання на один градус. Робота, виконана в ізобарному процесі 1–2:

$$A_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} PdV = P(V_2 - V_1) = \frac{m}{\mu} R \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1) \quad (2.22)$$

Ізотермічний процес – процес, що відбувається за постійної температури. У координатах $P - V$ він зображується рівнобічною гіперболою (рис. 2.3в), яку називають ізотермою. Оскільки при $T = const$, $dT = 0$ і $dU = \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT = 0$, то рівняння першого закону термодинаміки для цього процесу набуває вигляду:

$$\delta Q = \delta A = PdV \quad (2.23)$$

На основі рівняння стану ідеального газу знаходимо:

$$P = \frac{1}{V} \frac{m}{\mu} RT, \quad \delta A = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} \quad (2.24)$$

Уся теплота ΔQ_{1-2} , яка була надана газу в ізотермічному процесі, витрачається на здійснення газом роботи проти зовнішніх сил:

$$\Delta Q_{1-2} = A_{1-2} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.25)$$

Теплоємність газу в ізотермічному процесі нескінченно велика, оскільки $\delta Q \neq 0$, а $dT = 0$.

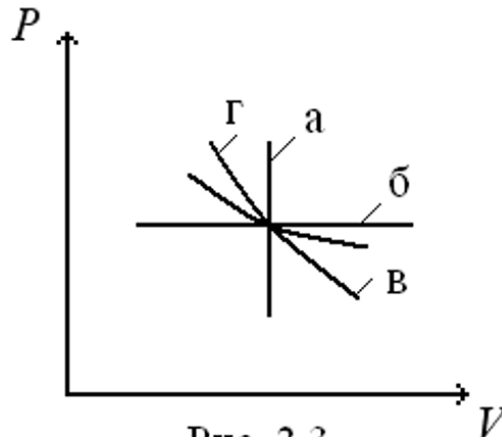


Рис 2.3. Графіки ізопроцесів у координатах $P - V$

Адіабатний процес – процес, що відбувається без теплообміну між системою та зовнішнім середовищем. Його широко застосовують у циклах двигунів внутрішнього згоряння, холодильних установках тощо [1-6]. Для такого процесу

$\delta Q = 0$, і рівняння першого закону термодинаміки має вигляд:

$$\delta A = P \cdot dV = -\frac{m}{\mu} C_V dT \quad (2.26)$$

Робота в адіабатному процесі виконується за рахунок внутрішньої енергії системи (газу). На основі рівняння стану ідеального газу знаходимо:

$$\frac{m}{\mu} dT = \frac{1}{R} (P \cdot dV + V \cdot dP)$$

Підставивши це значення в рівняння (2.26), отримаємо:

$$P(R + C_V)dV + C_V V dP = 0$$

Оскільки $C_V + R = C_P$, то $C_P P \cdot dV + C_V V \cdot dP = 0$.

Розділимо це рівняння на $C_V P V$, позначивши $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$, отримаємо:

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.27)$$

Приймаючи $\gamma = const$, що в не дуже великому інтервалі звичайних температур практично вірно, проінтегруємо останнє рівняння й отримаємо:

$$\ln P + \gamma \ln V = const$$

звідки:

$$PV^\gamma = const \quad (2.28)$$

Це рівняння називають рівнянням Пуассона, а лінію, що зображує адіабатний процес, називають адіабатою. У координатах $P - V$ вона представлена на рис.2.3г.

Розділивши рівняння $\ln P + \gamma \ln V = \text{const}$ на γ і пропотенціював результат ділення, отримаємо:

$$VP^{\frac{1}{\gamma}} = \text{const} \quad (2.29)$$

Якщо за рівнянням стану ідеального газу виразити тиск P і об'єм V і підставити їх послідовно в рівняння (2.28) і (2.29), то після незначних математичних перетворень можна одержати рівняння адіабати, виражені через параметри $V - T$ і $P - T$:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}; VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const}; TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}; PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const} \quad (2.30)$$

Роботу A_{1-2} , яка виконується газом в адіабатному процесі 1-2, знайдемо на основі рівняння (2.26):

$$A_{1-2} = \int_{1-2} \delta A = -\frac{m}{\mu} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) \quad (2.31)$$

На основі рівнянь (2.20) і (2.27) знаходимо:

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1} \quad (2.32)$$

Підставимо це значення C_V у рівняння (2.31) і знайдемо:

$$A_{1-2} = \frac{m}{\mu} \frac{R}{(\gamma-1)} (T_1 - T_2) \quad (2.33)$$

Розділивши й помноживши праву частину цього рівняння на T_1 і з огляду на рівняння стану ідеального газу, отримаємо:

$$A_{1-2} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{(\gamma-1)} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (2.34)$$

На основі рівнянь адіабат $TV^{\gamma-1} = \text{const}$; $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$ і знаходимо:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Підставивши ці значення в рівняння (2.33), отримаємо:

$$A_{1-2} = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \quad (2.35)$$

Політропні процеси – це процеси, при протіканні яких теплоємність тіла залишається постійною. Одержимо рівняння політропи на основі першого закону

термодинаміки. Якщо з рівняння стану ідеального газу виразити $\frac{m}{\mu}dT$ і підставити в рівняння $\frac{m}{\mu}CdT = \frac{m}{\mu}C_VdT + PdV$, то з урахуванням рівняння $C_P = C_V + R$, після деяких перетворень, можна отримати:

$$(C - C_P) \frac{dV}{V} + (C - C_V) \frac{dP}{P} = 0$$

Інтегруючи це рівняння, отримаємо:

$$PV^n = \text{const}, \quad (2.36)$$

$$\text{де} \quad n = \frac{C - C_P}{C - C_V} \quad (2.37)$$

У рівнянні (2.37) C – молярна теплоємність в умовах розглянутого процесу. Рівняння (2.36) і є шукане рівняння політропи.

Із рівняння (2.37) знаходимо:

$$C = \frac{nC_V - C_P}{n - 1} \quad (2.38)$$

Скориставшись співвідношеннями (2.20), (2.32) і (2.38), одержимо

$$C = R \frac{n - \gamma}{(\gamma - 1)(n - 1)} \quad (2.39)$$

де n – показник політропи, γ – показник адіабати.

На основі рівнянь (2.36) – (2.39) легко показати, що рівняння політропи охоплює усі раніше описані ізопроцеси. Так, при $C = C_V$ $n = \infty$. За цих умов рівність (2.36) виконується при $V = \text{const}$, що відповідає ізохорному процесу. Якщо $C = C_P$, то $n = 0$ і $P = \text{const}$, що відповідає ізобарному процесу. Рівняння (2.36) переходить у рівняння ізотерми $PV = \text{const}$ при $n = 1$. При цьому відповідно до рівняння (2.38), $C = \infty$, що відповідає ізотермічному процесу. Нарешті, при заміні n на γ теплоємність $C = 0$ і політропа (2.36) переходить в адіабату (2.28).

Робота, виконана ідеальним газом у процесі $A_{1-2} = \int PdV$.

Оскільки $PV^n = \text{const}$, то $P_1V_1^n = PV^n$, а $P = \frac{P_1V_1^n}{V^n}$, де P_1 і V_1 – тиск й об'єм газу на початку процесу.

Тоді:

$$A_{1-2} = P_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{P_1 V_1^n}{1-n} [V_1^{1-n} - V_2^{1-n}] = \frac{P_1 V_1}{n-1}$$

Завдання для самоконтролю

1. Що включають в внутрішню енергію термодинамічної системи?
2. Як визначається теплота, робота і теплоємність в термодинамічному процесі?
3. В чому полягає перший закон термодинаміки?
4. Чому дорівнює робота при ізопроцесах в ідеальних газах?
5. В чому полягає адіабатний процес, які рівняння адіабати можна одержати?
6. В чому полягає політропний процес, яке його рівняння?

3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

3.1. Недосконалість першого закону термодинаміки

Для опису термодинамічних процесів одного першого закону термодинаміки недостатньо. Справді, виражаючи загальний закон збереження й перетворення енергії, перший закон не дає змоги визначити напрям того чи іншого процесу. Так, процес спонтанної передачі енергії у формі теплоти від менш нагрітого до більш нагрітого тіла не суперечить першому закону термодинаміки. Перший закон не виключає можливості такого процесу, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти, отриманої системою, на еквівалентну їй роботу. Можна було б, ґрунтуючись на першому законі термодинаміки, спробувати побудувати двигун, що виконує роботу за рахунок охолодження одного джерела теплоти (наприклад, за рахунок внутрішньої енергії світових океанів). Це був би так званий вічний двигун другого роду. Аналіз колових процесів, які лежать в основі теплових двигунів, засвідчує, що побудувати такий двигун неможливо. Цей висновок і є основою другого закону термодинаміки, розгляд якого доцільно почати з розгляду колових процесів [1, 2].

3.2. Оборотні колові процеси

Процес, у результаті якого система, пройшовши ряд проміжних станів, повертається у вихідний, називають коловим процесом або циклом.

Термодинамічний процес називають оборотним, якщо він допускає повернення системи з кінцевого стану в початковий, не залишаючи після цього у

навколишньому середовищі якихось змін. При цьому проміжні зміни допустимі, але повернення у вихідний стан і системи, і навколишнього середовища обов'язковий. Усі інші процеси називають необоротними.

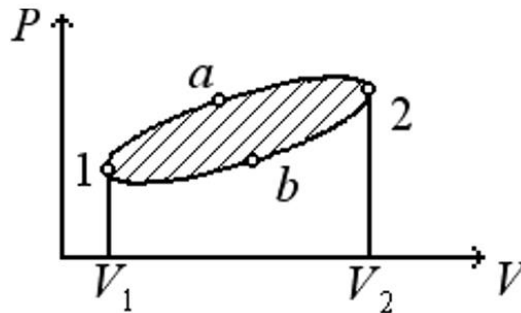


Рис 3.1. Графік колового процесу

На рисунку 3.1 наведен графік колового процесу. Якщо систему з кінцевого стану **2** можна повернути у вихідний стан **1** не наполягаючи, щоб вона обов'язково проходила ту ж послідовність станів, що й у прямому процесі **1** → **2**, то такий процес називають оборотним у широкому розумінні слова; якщо при поверненні системи вона обов'язково повинна проходити ту ж послідовність, що й у прямому процесі **1** → **2**, то такий процес називають оборотним у вузькому розумінні. Всі квазірівноважні (квазістатичні) процеси є оборотними у вузькому розумінні.

У випадку оборотного процесу при розширенні від V_1 до V_2 (рис. 3.1) газ виконує роботу $A_1 > 0$, при стисканні газу від V_2 до V_1 над газом виконується робота $A_2 < 0$. Якщо процес йтиме за напрямком годинникової стрілки, то сумарна робота буде позитивною ($A > 0$), при цьому, відповідно до першого закону термодинаміки, газ внаслідок колового процесу одержує теплоту ($\Delta Q > 0$). Такий коловий процес називають прямим. Якщо процес йтиме в протилежному напрямку, то повна робота циклу буде негативною ($A < 0$), газ віддає тепло ($\Delta Q < 0$). Такий цикл називають зворотним [3, 4].

3.3. Види циклів Карно

а) Прямий оборотний цикл Карно. Як приклад колового процесу розглянемо цикл С.Карно, що зіграв величезну роль у розвитку термодинаміки і теплотехніки, оскільки дозволив підійти до аналізу коефіцієнтів корисної дії теплових машин. Схема роботи ідеальної теплової машини, що працює за циклом Карно, представлена на рис. 3.2:

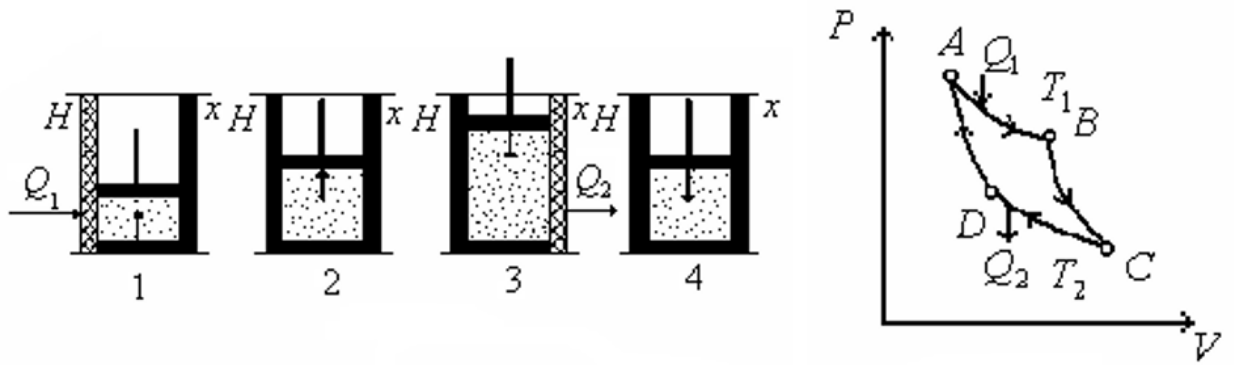


Рис. 3.2. Робота теплової машини яка працює за циклом Карно.

1. Від нагрівача H надходить теплота Q_1 , газ під поршнем за $T = T_1 = C_1$ розширюється (ізотерма AB). Оскільки процес рівноважний, то температура газу дорівнює температурі нагрівача.
2. Газ теплоізований й адіабатно розширюється (адіабата BC), охолоджуючись до температури T_2 , що дорівнює температурі холодильника.
3. Газ ізотермічно ($T = T_2$) стискається (ізотерма CD), віддаючи холодильнику теплоту Q_2 .
4. Газ адіабатно стискається (адіабата DA), нагріваючись до температури нагрівача T_1 .

Знайдемо роботу, виконану ідеальним газом у даному циклі. Оскільки цикл коловий, то повна зміна внутрішньої енергії газу $\Delta U = 0$, а рівняння першого закону термодинаміки для робочого тіла (газу) у циклі Карно має вигляд:

$$Q = Q_1 + Q_2 = A \quad (3.1)$$

При цьому варто пам'ятати, що $Q_2 < 0$. Роботу циклу можна виразити як суму робіт окремих процесів циклу:

$$A = A_{AB} + A_{BC} + A_{CD} + A_{DA} = A_{AB} + A_{CD} = A_1 + A_2,$$

оскільки сумарна робота адіабатного розширення й стиснення газу в даному циклі згідно з рівнянням (2.33) дорівнює нулю. На основі рівняння (2.25) знаходимо корисну роботу всієї маси газу у даному циклі:

$$A = Q_1 + Q_2 = \frac{m}{\mu} R \left(T_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + T_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \right)$$

На основі рівняння адіабати $VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = C$ отримаємо:

$$V_B T_1^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_C T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \text{і} \quad V_D T_2^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_A T_1^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Врахувавши це, знаходимо: $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$. Тоді корисна робота циклу буде дорівнювати:

$$A = Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 = \frac{m}{\mu} R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (3.2)$$

Оскільки $Q_2 < 0$, то з рівняння (3.2) випливає, що ця робота менша від витраченої роботи A_1 (і менша від наданої теплоти Q_1 від нагрівача). Частина енергії віддається холодильнику у вигляді теплоти Q_2 . Цей висновок справедливий для будь-якого колового процесу.

Величину $\eta = \frac{A}{Q_1}$ називають термічним коефіцієнтом корисної дії теплового двигуна. Для оборотного циклу Карно він дорівнює:

$$\eta_0 = \frac{A}{A_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.3)$$

Формула (3.3) не містить ніяких даних про властивості робочого тіла та конструкції теплової машини. Отже, звідси випливає, що коефіцієнт корисної дії всіх оборотних машин, працюючих в ідентичних умовах, тобто за однієї і тієї самої температури нагрівача T_1 і одній і тій же температурі холодильника T_2 , однаковий і визначається тільки температурами нагрівача й холодильника. Це твердження називають теоремою Карно [5, 6].

Теорема Карно служить підставою для встановлення так званої термодинамічної шкали температури. З рівняння (3.3) випливає, що

$T_2/T_1 = Q_2/Q_1$. Таким чином, для порівняння температур двох тіл T_1 і T_2 потрібно здійснити оборотний цикл Карно, у якому ці тіла використовуються як нагрівач і холодильник та порівняти теплоти Q_1 і Q_2 . Термодинамічна шкала не пов'язана із властивостями термодинамічного тіла. Однак внаслідок необоротності реальних термодинамічних процесів такий спосіб порівняння температур практично нездійснений і має лише принципове значення.

б) Зворотний рівноважний цикл Карно. У зворотному циклі Карно теплота Q_1 відводиться від газу в процесі ізотермічного стискання за температури T_1 (рис 3.3), а теплота Q_2 підводиться до газу в процесі ізотермічного розширення за температури $T_2 < T_1$. Отже, в цьому випадку $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ і сумарна робота $A = (Q_1 + Q_2) < 0$ виконується зовнішнім середовищем над газом. Цей результат справедливий для будь-якого зворотного циклу. Таким чином, за рахунок здійснення роботи зовнішніми силами над робочим тілом можна

переносити енергію у формі теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого [1-6].

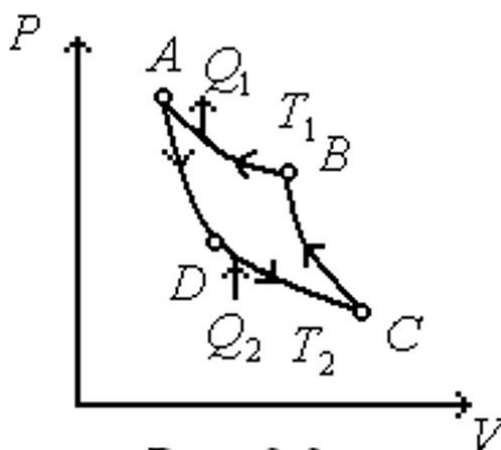


Рис 3.3. Зворотний рівноважний цикл Карно

Цей метод широко застосовується в холодильній техніці. Холодильна техніка буде тим економнішою, чим менша робота $A' = -A$, затрачувана зовні на відведення від холодного тіла теплоти Q_2 . З рівнянь

$$A = Q = Q_1 + Q_2 \text{ і } \eta = \frac{A}{Q_1} \text{ знаходимо:}$$

$$Q_2 = A - Q_1 = A - \frac{A}{\eta} = -A \frac{1-\eta}{\eta} = -A' \frac{1-\eta}{\eta} \quad (3.4)$$

де η – термічний коефіцієнт корисної дії точно такого самого як для прямого циклу.

в) Необоротний цикл Карно. Нехай необоротність циклу зумовлена тим, що теплообмін між робочим тілом і нагрівачем і холодильником відбувається за кінцевих різниць температур: нагрівача й робочого тіла ($\Delta T_1 > 0$) і робочого тіла й холодильника ($\Delta T_2 < 0$). Необоротний цикл неможливо характеризувати в будь-який момент часу заданими параметрами. Однак можна відповідним чином змінити параметри системи, і тоді розглядати необоротний цикл подібно оборотному. Так, при швидкому розширенні газу, що контактує з нагрівачем, його температура в середньому буде нижчою від температури нагрівача, а у разі швидкого стискання газу, що контактує з холодильником, температура газу в середньому буде вищою від температури холодильника. Отже, при визначенні коефіцієнта корисної дії необоротного циклу Карно температуру T_1 потрібно замінити на $T_1 - \Delta T_1$, а T_2 - на $T_2 - \Delta T_2$:

$$\eta_{\text{н.о.}} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} < \eta_0 \quad (3.5)$$

Можна показати, що термічний ККД будь-якого необоротного процесу завжди менший ніж ККД оборотного циклу Карно:

$$\eta_{\text{н.о.}} < \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{T_{\text{min}}} \quad (3.6)$$

де T_{max} і T_{min} - екстремальні значення температур нагрівача й холодильника, які одержали загальну назву „джерел теплоти” [1-3].

3.4. ККД теплових машин. Нерівність Клаузіуса

Вище ми показали, що ККД всіх оборотних теплових машин, які працюють в ідентичних умовах, однаковий, а ККД необоротної теплової машини завжди менший, ніж оборотної. Тоді можна знайти деяке загальне для всіх машин співвідношення між теплотами циклів і температурами „джерел теплоти”. Для оборотних циклів на основі рівняння (3.3) одержуємо $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$. Для необоротних циклів:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{та} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Об’єднавши співвідношення між теплотами і температурами “джерел теплоти” для оборотних і необоротних процесів, отримаємо:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (3.7)$$

Це співвідношення називають нерівністю Клаузіуса [4-6].

3.5. Термодинамічні властивості ентропії

Відношення теплоти Q , отриманої тілом в ізотермічному процесі, до температури T „джерела теплоти” німецький фізик Р. Клаузіус назвав зведеною кількістю теплоти Q^* :

$$Q^* = \frac{Q}{T} \quad (3.8)$$

При нагріванні тіла ($Q > 0$) зведена теплота Q^* позитивна, при охолодженні – негативна. Зведена кількість теплоти, надана тілу на кожній нескінченно малій ділянці процесу, дорівнює $\frac{\delta Q}{T}$. Сумуючи ці величини для всіх ділянок довільного ізотермічного процесу 1-2, одержимо таке вираження зведеної кількості теплоти:

$$Q_{1-2}^* = \int_{1-2} \frac{\delta Q}{T}$$

Підрахуємо зведену кількість теплоти Q_k^* , надану тілу в прямому оборотному циклі Карно (рис. 3.2):

$$Q_k^* = \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B \rightarrow C} \frac{\delta Q}{T} + \int_{C \rightarrow D} \frac{\delta Q}{T} + \int_{D \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T}$$

В адіабатних процесах $(B - C)$ і $(D - A)$ $\delta Q = 0$. Тому:

$$Q_k^* = \frac{1}{T_1} \int_{A \rightarrow B} \delta Q + \frac{1}{T_2} \int_{C \rightarrow D} \delta Q = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Відповідно до рівняння (3.7) для оборотного циклу Карно одержуємо:

$$Q_k^* = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.10)$$

Виявилося, що цей результат справедливий для будь-якого оборотного циклу. Його можна сформулювати в такий спосіб: *Зведена кількість теплоти, надана тілу в будь-якому оборотному коловому процесі, дорівнює нулю:*

$$\oint_{об} \delta Q^* \equiv 0 \quad (3.11)$$

З тотожності (3.11) випливає, що підінтегральний вираз $\delta Q/T$, на відміну від δQ , є повним диференціалом деякої функції S :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{об} \quad (3.12)$$

Введену в такий спосіб у 1865 році Р. Клаузіусом функцію S називають ентропією [1-4]. Подібно до внутрішньої енергії U , ентропія S є однозначною функцією стану системи. З рівняння (3.12) випливає, що δQ та dS мають один і той самий знак. Отже, за характером зміни ентропії системи можна судити про напрямок процесу теплообміну (при нагріванні тіла його ентропія зростає, при охолодженні – зменшується).

Як приклад розглянемо ентропію ідеального газу, для якого за першим законом термодинаміки з урахуванням рівняння (2.24) маємо:

$$\delta Q = dU + \delta A = \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT + \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$$

Звідси знаходимо:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{об} = \frac{m}{\mu} C_V \cdot \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} \quad (3.13)$$

Під час переходу ідеального газу зі стану 1 у стан 2 зміна його ентропії дорівнює:

$$\Delta S_{1-2} = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3.14)$$

З рівняння (3.14) випливає, що зміна ентропії ідеального газу не залежить від виду процесу, що є характерним для функції стану системи.

Ентропія системи тіл дорівнює сумі ентропії всіх тіл, що входять у систему. Розглянемо замкнену систему, що складається з нагрівача, холодильника, робочого тіла й споживача роботи. Зміна ентропії цієї системи під час здійснення робочим тілом циклу Карно дорівнює:

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_x + \Delta S_P + \Delta S_{сп}$$

Робоче тіло в результаті здійснення циклу Карно повертається у вихідний стан, тож зміна його ентропії $\Delta S_P = 0$. Споживач роботи одержує енергію тільки у формі роботи, і зміна його ентропії $\Delta S_{сп} = 0$. Зміна ентропії нагрівача й холодильника в ізотермічних процесах дорівнює:

$$\Delta S_H = Q_H^* = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \Delta S_x = Q_x^* = \frac{Q_2}{T_2}$$

Зміна ентропії розглянутої системи дорівнює:

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \quad (3.15)$$

Відповідно до нерівності Клаузіуса, у якій $Q_1 > 0$, а $Q_2 < 0$, знаходимо:

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (3.16)$$

В термодинаміці доведено, що отриманий висновок можна узагальнити на довільний процес, що відбувається в замкненій системі:

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.17)$$

Словесне формулювання цього твердження може бути таким: „Ентропія замкненої системи за будь-яких протікаючих у ній процесів не може зменшуватись. У випадку оборотних процесів вона залишається незмінною ($\Delta S_{об} = 0$), у випадку необоротних – зростає ($\Delta S_{неб} > 0$)”.

З визначення ентропії $dS = \frac{\delta Q}{T}$ випливає, що для оборотних процесів $\delta Q = TdS$, для необоротних:

$$dS = \frac{\delta Q}{T - \Delta T} > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{і} \quad TdS > \delta Q$$

З урахуванням цього рівняння першого закону термодинаміки можна записати у вигляді:

$$TdS \geq dU + \delta A \quad (3.18)$$

3.6. Другий закон термодинаміки

Весь досвід з конструювання теплових машин на початок XIX ст. свідчить про те, що ККД цих машин завжди менший від одиниці: частина теплоти неминуче розсіюється в навколишнє середовище. Французький фізик С. Карно в 1824 р. першим довів, що ця обставина має принциповий характер, тобто будь-яка машина повинна містити, крім нагрівача й робочого тіла (пари), також і холодильник, температура якого обов'язково нижча від температури нагрівача. Узагальнення висновку С. Карно на довільні термодинамічні процеси, що відбуваються у природі, виражає суть другого закону термодинаміки [3-6].

Сама назва „Другий закон термодинаміки” та історично перше його формулювання (1850р.) належить Р. Клаузіусу:

„Неможливий процес, за якого теплота переходила б самотійно від тіл, які холодніші, до тіл, які більш нагріті”. При цьому неможливий не тільки безпосередній перехід, його неможливо здійснити й за допомогою машин або приладів таким чином, щоб у навколишньому середовищі не відбулися зміни. Іншими словами, неможливий процес, єдиним наслідком якого був би перехід теплоти від більш холодного тіла до більш нагрітого.

Незалежно від Р. Клаузіуса англійський фізик У. Томсон (з 1892 р. – лорд Кельвін) в 1851р. запропонував інше формулювання другого закону термодинаміки: *„Неможливий коловий процес, єдиним результатом якого було б виконання роботи за рахунок охолодження теплового резервуара”.* Під тепловим резервуаром розуміють тіло або систему тіл, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги та мають певний запас внутрішньої енергії. Резервуар передає цю внутрішню енергію робочому тілу, що виконує роботу [2-5]. Таким чином, за твердженням Томсона, неможливий коловий процес, єдиним

результатом якого було б виконання роботи за рахунок зменшення внутрішньої енергії теплового резервуару, тобто вічний двигун другого роду неможливий.

Оскільки всі спонтанні процеси в природі відбуваються так, що переводять будь-яку систему з нерівноважного стану в рівноважний, то для математичного трактування другого закону термодинаміки треба встановити, які величини, що описують стан розглянутої системи, набувають характерних значень в рівноважному стані. Тоді характер зміни цих величин буде математичним трактуванням другого закону термодинаміки. Такою фізичною характеристикою системи виявилася ентропія.

У сучасній термодинаміці другий закон формулюється однозначно: це закон зростання ентропії, відповідно до якого ентропія S замкненої системи в будь-якому реальному процесі або зростає, або залишається незмінною: $dS \geq 0$. У стані рівноваги ентропія замкненої система досягає максимуму і ніякі макроскопічні процеси в такій системі, відповідно до другого закону термодинаміки, неможливі.

Незважаючи на свою узагальненість, другий закон термодинаміки не має абсолютного характеру, і відхилення від нього (флуктуації) є цілком закономірними. Прикладами таких флуктуаційних процесів є броунівський рух важких частинок, рівноважне теплове випромінювання нагрітих тіл, виникнення зародків нової фази при фазових переходах, спонтанні флуктуації температури та тиску у рівноважній системі та ін. [3]

3.7. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки

Нехай у посудині перебувають тільки 3 „мічені” молекули газу a , b і c , а об'єм посудини умовно розбитий на 3 рівні частини I, II і III. Припустимо, що різні стани газу відрізняються тільки розподілом молекул a , b і c по трьох комірках об'єму (табл. 1).

Усього можливі 27 різних розподілів, які, внаслідок хаотичного теплового руху молекул газу будуть рівноймовірні, а ймовірність ω кожного з рівно-можливих розподілів дорівнює $1/27$. Однак ймовірність ω кожного окремого розподілу відмінна від ймовірності W термодинамічного стану системи, що відповідає цьому розподілу (табл. 1).

Таблиця 1. Розподілом молекул a, b і c по трьох комірках об'єму

№ роз п.	Комірки			W	P	№ роз п.	Комірки			W	P
	I	II	III				I	II	III		
1	abc	–	–	1/27	1	15	–	bc	A	–	
2	–	a b c	–	1/27	1	16	c	–	Ab	–	
3	–	–	abc	1/27	1	17	b	–	Ac	3/27	3
4	ab	C	–	–		18	a	–	Bc	–	
5	ac	B	–	3/27	3	19	–	c	Ab	–	
6	bc	A	–	–		20	–	b	Ac	3/27	3
7	ab	–	c	–		21	–	a	Bc	–	
8	ac	–	b	3/27	3	22	a	b	C	–	
9	bc	–	a	–		23	a	c	B	–	
10	c	ab	–	–		24	b	a	C	6/27	6
11	b	ac	–	3/27	3	25	b	c	A	–	
12	a	bc	–	–		26	c	a	B	–	
13	–	ab	c	–		27	c	b	A	–	
14	–	ac	b	3/27	3						

Справа в тому, що в однорідному газі всі молекули однакові. Тому всі стани, що відповідають одним і тим самим числам молекул у кожній комірці, будуть тотожними. Отже, ймовірність W якого-небудь стану тіла більша від ймовірності окремого розподілу в P разів: $W = \omega P$, де P - так звана термодинамічна ймовірність стану (або статистична вага), рівна числу всіляких мікро-розподілів частинок, що відповідають даному стану.

Л. Больцман показав, що між ентропією S системи та термодинамічною ймовірністю P її стану існує такий зв'язок, названий формулою Больцмана [6]:

$$S = k \ln P \quad (3.19)$$

де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана.

Оскільки $\Delta S \geq 0$, то й $\Delta P \geq 0$, і формула Больцмана дає змогу дати таке статистичне тлумачення другого закону термодинаміки: термодинамічна

ймовірність стану замкненої системи за всіх процесів, що відбуваються в ній, не може зменшуватись.

Таким чином, закон зростання ентропії, еквівалентний другому закону термодинаміки, має статистично-імовірний характер і виражає постійну тенденцію системи до переходу в більш ймовірний стан, що відповідає найбільш високому ступеню розосередження системи.

Нічим не виправдане поширення другого закону термодинаміки на безмежний всесвіт призвело до появи помилкової “теорії теплової смерті всесвіту”. Неспроможність цієї теорії полягає в тому, що всесвіту неможливо приписати стан строгої термодинамічної рівноваги.

Завдання для самоконтролю

1. В чому полягають можливості першого закону термодинаміки?
2. Приведіть приклади колових процесів, які їх ознаки?
3. В чому особливості прямого оборотного циклу Карно?
4. В чому особливості зворотного рівноважного цикл Карно?
5. В чому особливості необоротного циклу Карно?
6. В чому полягає нерівність Клаузіуса?
7. Що таке ентропія і її властивості?
8. В чому полягає другий закон термодинаміки?

4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

4.1. Загальні відомості

Термодинамічні потенціали – це певні функції об'єму (V), тиску (P), температури (T), ентропії (S) й інших макроскопічних параметрів, котрі характеризують стан термодинамічної системи. Кожному набору незалежних параметрів відповідає свій термодинамічний потенціал. Зміни потенціалів, що відбуваються під час перебігу будь-яких процесів, визначають або виконану системою роботу, або одержану системою теплоту, або вказують напрямок процесу.

Розглядаючи термодинамічні потенціали, використовуємо рівняння першого закону термодинаміки у вигляді (3.18).

Оскільки термодинамічні потенціали є функціями стану системи, то збільшення кожного з потенціалів дорівнює повному диференціалу відповідної

функції. Повний диференціал функції $f(x, y)$ змінних x і y визначається рівнянням:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (4.1)$$

Тому, якщо в ході перетворень для збільшення деякої величини f виходить рівняння виду:

$$df = x(A, B) \cdot dA + y(A, B) \cdot dB, \quad (4.2)$$

то можна стверджувати, що ця величина f є функцією змінних A і B , причому функції $x(A, B)$ і $y(A, B)$ являють собою часткові похідні функції $f(A, B)$:

$$x(A, B) = \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_B; \quad y(A, B) = \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_A; \quad (4.3)$$

4.2. Внутрішня енергія

З першого закону термодинаміки для оборотних процесів $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ у відповідності з уточненнями (4.2) і (4.3) знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (4.4)$$

Зіставлення рівнянь (4.4) і (4.2) показує, що в якості так званих природних змінних внутрішньої енергії U виступають змінні S і V .

У разі відсутності теплообміну із зовнішнім середовищем ($\delta Q = TdS = 0$) робота дорівнює зменшенню внутрішньої енергії тіла:

$$\delta A = -dU; \quad A_{1-2} = U_1 - U_2 \quad (4.5)$$

Формула (4.5) справедлива як для оборотних, так і необоротних процесів [7].

При постійному об'ємі $\delta Q = dU$, отже теплоємність при постійному об'ємі:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (4.6)$$

4.3. Вільна енергія Гельмгольца

Відповідно до рівняння (3.18) робота, виконана за рахунок теплоти при оборотному процесі, дорівнює:

$$\delta A = -dU + TdS = -d(U - TS) - SdT \quad (4.7)$$

Функцію стану:

$$F = U - TS \quad (4.8)$$

називають енергією Гельмгольца (або вільною енергією).

Відповідно до формул (4.7) і (4.8) при оборотному ізотермічному процесі робота дорівнює зменшенню енергії Гельмгольца:

$$\delta A = -dF; \quad A_{1-2} = F_1 - F_2 \quad (4.9)$$

Порівняння формул (4.9) і (4.5) свідчить, що під час ізотермічних оборотних процесів вільна енергія відіграє таку саму роль, як внутрішня енергія під час адіабатних процесів.

У випадку необоротних ізотермічних процесів $\delta Q < TdS$, і

$$A_{1-2} < F_1 - F_2 \quad (4.10)$$

Отже, зменшення енергії Гельмгольца характеризує верхня межа роботи, що може виконати система під час ізотермічного процесу.

Продиференціювавши рівняння (4.8) з урахуванням рівняння (4.1), одержимо:

$$dS = -SdT - PdV \quad (4.11)$$

Згідно з рівняннями (4.2) і (4.3) на підставі (4.11) знаходимо:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (4.12)$$

звідки випливає, що природними змінними енергії Гельмгольца є змінні T і V .

Розділимо рівняння $TdS \geq SdU + PdV$ на dt :

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt} \quad (4.13)$$

Звідси при $T = const$ і $V = const$ одержуємо:

$$\frac{d}{dt}(TS) - \frac{dU}{dt} \geq 0; \quad \frac{d}{dt}(U - TS) = \frac{dF}{dt} \leq 0 \quad (4.14)$$

З рівняння (4.13) випливає, що необоротний процес, який відбувається за постійних температури та об'єму, супроводжується зменшенням енергії Гельмгольца і рівноважним за цих умов є стан з мінімальною енергією Гельмгольца [4-6].

4.4. Ентальпія як термодинамічна функція

Для ізобарного процесу, (що відбувається за постійного тиску), перший закон термодинаміки можна записати у вигляді:

$$\delta Q = dU + PdV = d(U + PV)$$

Величина

$$H = U + PV \quad (4.15)$$

є функцією стану і називається **ентальпією**. Використовуючи цю функцію, знаходимо, що кількість теплоти, одержувана тілом у ході ізобарного оборотного процесу, дорівнює:

$$\delta Q = dH; \quad \Delta Q_{1-2} = H_2 - H_1 \quad (4.16)$$

Продиференціювавши рівняння (4.15) з урахуванням рівняння (3.18), знаходимо:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \quad (4.17)$$

Тобто, зрозуміло що ентальпія є термодинамічною функцією змінних S і P . Її часткові похідні:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (4.18)$$

Відповідно до (4.16) теплоємність за постійного тиску дорівнює:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (4.19)$$

Співставляючи властивості внутрішньої енергії та ентальпії, не важко переконатися, що у разі постійного тиску ентальпія має властивості, аналогічні до тих, які має внутрішня енергія за постійного об'єму [5].

4.5. Енергія Гіббса як функція стану

Енергією Гіббса називають функцію стану, що визначають у такий спосіб:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (4.20)$$

Її повний диференціал дорівнює:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Оскільки $dU = TdS - PdV$, то $dG = VdP - SdT$.

Отже, природними змінними для функції $G \in P$ і T , а часткові похідні цієї функції:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S \quad (4.21)$$

Якщо температура та тиск залишаються постійними, співвідношення (4.13) можна записати у вигляді:

$$\frac{d}{dt}(U + PV - TS) = \frac{dG}{dt} \leq 0 \quad (4.22)$$

Звідси випливає, що необоротний процес за сталих тиску та температури супроводжується зменшенням енергії Гіббса [2-5]. У стані рівноваги системи енергія Гіббса мінімальна.

5. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

5.1. Теорема Нернста

Згідно з другим законом термодинаміки, ентропія визначається диференціальним співвідношенням $dS = \frac{\delta Q}{T}$, тобто з точністю до постійного доданка, що хоча й не залежить від температури, але міг би бути різним для різних тіл у стані рівноваги. Відповідні невизначені доданки є й у термодинамічних потенціалів. Німецький учений В. Нернст (1906р.) на основі електрохімічних досліджень дійшов висновку, що ці доданки універсальні: вони не залежать від тиску, об'єму, агрегатного стану й інших характеристик речовини. Цей новий принцип, що випливає з досвіду, звичайно називають третім законом термодинаміки або тепловою теоремою Нернста [1-3].

М. Планк в 1911р. показав, що зміст теореми Нернста зводиться до двох тверджень. Перше твердження полягає в тому, що при наближенні до абсолютного нуля ентропія прагне до певної кінцевої межі. Тому має сенс говорити про ентропію тіла S_0 за абсолютного нуля температур.

Друга частина теореми Нернста стверджує, що всі процеси при абсолютному нулі температур, що переводять систему з одного рівноважного стану в інший рівноважний стан, відбуваються без зміни ентропії.

Поєднуючи обидві частини, можна дати теоремі Нернста таке формулювання: „При наближенні до абсолютного нуля приріст ентропії $\Delta S = S - S_0$ прагне до

цілком певної кінцевої межі, що не залежить від значень, які приймають всі параметри, котрі характеризують стан системи”.

Оскільки у феноменологічній термодинаміці ентропія може бути визначена лише з точністю до довільної адитивної постійної S_0 , яка не залежить від параметрів системи, то цю постійну S_0 можна прийняти рівною нулю. Тоді ентропію всякої рівноважної системи при абсолютному нулі температур можна вважати рівною нулю, а теорема Нернста може бути сформульована в такий спосіб: “При наближенні до абсолютного нуля ентропія системи наближається також до нуля, незалежно від того, які значення приймають всі параметри, що характеризують стан системи”. Математичний запис цього твердження має вигляд:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (5.1)$$

Таким чином, відповідно до третього закону термодинаміки, ентропія системи в рівноважному стані за температур T може бути розрахована за рівнянням:

$$S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} \quad (5.2)$$

З третього закону термодинаміки випливає, що абсолютного нуля температур не можна досягти у жодному кінцевому процесі, пов'язаному зі зміною ентропії, до нього можна лише асимптотично наближатися [3-6]. Тому третій закон термодинаміки іноді формулюють як принцип недосяжності абсолютного нуля температури.

Теорема Нернста не може бути пояснена з погляду класичної фізики. Розглянемо приклад, пов'язаний з теплоємністю за постійного тиску. При $P = \text{const}$ ми маємо $\delta Q = C_P(T')dT'$.

Теорема Нернста потребує виконання рівності:

$$\int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T \frac{C_P(T')}{T'} dT'$$

Збіжність цього інтеграла можлива, якщо за $T = 0$ теплоємність $C_P \neq 0$, що суперечить висновкам класичної фізики. Аналогічно поводить ся й теплоємність C_V за постійного об'єму.

Завдання для самоконтролю

1. Що характеризують термодинамічні потенціали?

2. Яку функцію називають енергією Гельмгольца?
3. Яку функцію називають ентальпією?
4. Яку функцію називають енергією Гіббса?
5. В чому полягає третій закон термодинаміки?

6. СТАТИСТИЧНІ РОЗПОДІЛИ

6.1. Елементи теорії ймовірностей

Як указувалося раніше, макроскопічним системам, що складаються з дуже великої кількості мікрочастинок, властиві статистичні закономірності. Статистичні закономірності проявляють імовірнісний характер і вивчаються теорією імовірності. Розглянемо деякі положення цієї теорії.

Припустимо, що якась характерна для макроскопічної системи величина x може мати дискретні значення: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k$. Нехай з дуже великого числа n вимірів величини x , n_1 вимірів дали результат x_1 , n_2 вимірів — результат x_2 , $\dots$, n_i вимірів — результат x_i і т.д.. Величину n_i називають абсолютною частотою появи результату x_i (який надалі будемо йменувати i -ою подією), величину n_i/n — відносною частотою появи i -ої події, а межу цієї величини, що виходить при прагненні n до нескінченності:

$$P_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_i}{n} \quad (6.1)$$

називають імовірністю настання i -ої події.

Подіями в теорії імовірності називають будь-які явища, у скоєнні яких ми сумніваємося: стануться вони чи ні.

Подію називають випадковою, якщо в результаті випробування вона може як відбутися, так і не відбутися. Імовірність випадкової події є кількісною мірою очікуваної можливості її появи.

Сумою двох подій A і B називають подію C , яка зумовлена появою або події A , або події B ($C=A+B$).

Добутком подій A і B називають подію C , котра зумовлена появою як події A , так і події B ($C=A \cdot B$).

Події $A_1, A_2, \dots, A_n$ називаються єдино можливими, якщо за даного дослідження одна з них, байдуже, яка саме, обов'язково повинна відбутися. Події $A_1, A_2, \dots, A_n$ називаються несумісними, якщо поява однієї з них виключає появу будь-якої з решти.

Подія, що настає під час будь-якого дослідження, називається достовірною. Подія, що не настає ніколи, як і дослідження не проводили, називається неможливою. Ймовірність достовірної події дорівнює 1, ймовірність неможливої події – 0.

У теорії ймовірностей доводяться теореми про додавання й множення ймовірностей, які наводяться тут без доказу.

Ймовірність суми несумісних подій дорівнює сумі ймовірностей цих подій:

$$P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2) \quad (6.2)$$

Ймовірність добутку двох подій A й B дорівнює добутку ймовірності однієї з них $P(A)$ на ймовірність іншої, обчислену в припущенні, що перша подія відбулася:

$$P(AB) = P(A) \cdot P(A/B) \quad (6.3)$$

Ймовірність добутку двох незалежних подій дорівнює добутку їх ймовірностей:

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B) \quad (6.4)$$

Звідси випливає, що ймовірність $P(AB) = P(A) \cdot P(B)$ складної події, яка складається із сукупності простих незалежних подій, дорівнює добутку ймовірностей цих подій.

6.2. Розподіл Больцмана

Розглянемо закон розподілу мікрочастинок за потенціальними енергіями на прикладі молекул ідеального газу, що перебуває в полі тяжіння. Нехай сили поля спрямовані уздовж осі z (рис. 6.1). Очевидно, що тиск газу в різних точках уздовж осі буде різним. Виберемо дві площини $S_1 = S_2 = S$, орієнтовані перпендикулярно осі z і які розташовані одна від одної на відстані dz . Якщо тиски газу на обох площинах рівні P і $P + dP$, то різниця тисків dP повинна дорівнювати сумарній силі, що діє на частинки газу, вміщені в об'ємі паралелепіпеда з основою PS і висотою dz , віднесений до площі основи:

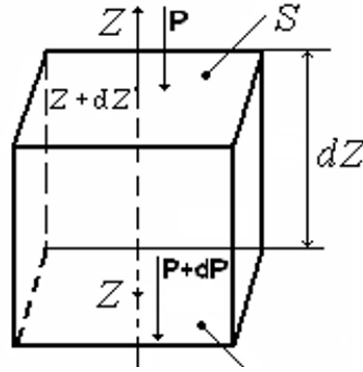


Рис.6.1. Розподіл мікрочастинок за потенціальними енергіями

$$dP = n \frac{F_Z}{S} S dz = n F_Z dz,$$

де n – концентрація молекул газу в цьому об'ємі, а F_Z – сила, що діє на одну молекулу газу в точці з координатою z .

Сила F_Z пов'язана з потенціальною енергією W_P молекули співвідношенням $F_Z = -\frac{dW_P}{dz}$. Таким чином, додатковий тиск $dP = -n dW_P$.

Вважаючи температуру розглянутого ідеального газу у всіх точках однаковою, на підставі рівняння Менделєєва–Клапейрона знаходимо, що $dP = kT dn$. Співставляючи два останні рівняння для dP , отримаємо:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dW_P}{kT}$$

Інтегрування цього виразу з наступним потенціюванням дасть такий результат:

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{W_P}{kT}} \quad n = n_0 e^{\frac{W_P}{kT}} \quad (6.5)$$

Тут n_0 та n – концентрації молекул газу в станах з умовно прийнятою нульовою потенціальною енергією й потенціальною енергією W_P відповідно.

Рівняння (6.5) називають законом розподілу Больцмана [1-3]. Це рівняння може бути отримане теоретично і має універсальний характер. Воно може бути застосовано до будь-яких систем мікрочастинок, які розташовані в різних потенціальних полях.

Стосовно до поля тяжіння Землі на невеликій висоті рівняння (6.5) набуває вигляду:

$$n = n_0 e^{\frac{mgz}{kT}}, \quad (6.6)$$

де m – маса молекули.

Для двох різних станів з потенціальними енергіями W_1 та W_2 одержимо:

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{\Delta W_P}{kT}} = n_1 e^{-\frac{W_{P2}-W_{P1}}{kT}} = n_1 e^{-\frac{mg}{kT}(z_2-z_1)} \quad (6.7)$$

Оскільки тиск газу P зв'язаний з його концентрацією n співвідношенням $P = nkT$, то на підставі рівнянь (6.6) знаходимо:

$$P = P_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = P_0 e^{-\frac{\mu gz}{RT}} \quad (6.8)$$

Тут P_0 і P тиски газу на поверхні Землі та на висоті z відповідно, μ – молярна маса газу. Рівняння (6.8) називають барометричною формулою. У випадку значних висот потенціальну енергію потрібно прийняти рівною

$W_P = -\frac{\gamma mM}{r}$. Тоді рівняння (6.6) і (6.8) набувають вигляду:

$$n = n_\infty e^{\frac{\gamma mM}{kTr}} = n_\infty e^{\frac{\gamma \mu M}{RT r}} \quad (6.9)$$

$$P = P_\infty e^{\frac{\gamma mM}{kTr}} = P_\infty e^{\frac{\gamma \mu M}{RT r}} \quad (6.10)$$

Тут r – відстань від центра Землі до даної точки простору, n_∞ та P_∞ – концентрація молекул і тиск газу на нескінченно великих відстанях від Землі.

З рівняння (6.10) випливає, що концентрація молекул газу на нескінченно великій висоті над Землею відмінна від нуля:

$$n_\infty = n e^{-\frac{\gamma mM}{kTr}} \quad (6.11)$$

Це суперечить досвіду, оскільки земна атмосфера не перебуває в стані теплової рівноваги. Закон розподілу Больцмана знаходить дослідне підтвердження в дослідах Перрена з визначення числа Авогадро.

6.3. Розподіл Максвелла

Теплова (середньоквадратична) швидкість $\langle \mathcal{V} \rangle_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ являє собою деяку середню характеристику теплового руху всієї сукупності мікрочастинок. Насправді різні частинки рухаються з різними швидкостями, й можна порушити питання про розподіл мікрочастинок за швидкостями. Максвелл теоретично вирішив задачу про розподіл молекул ідеального газу за швидкостями поступального руху в стані теплової рівноваги. Він показав, що ймовірність того, що деяке число молекул dN із загального числа молекул N має швидкості, що лежать в інтервалі від $\mathcal{V}$ до $\mathcal{V} + d\mathcal{V}$, виражається співвідношенням:

$$\frac{dN}{N} = f(\mathcal{V})d\mathcal{V} \quad (6.12)$$

де $f(\mathcal{V})$ – функція розподілу молекул за швидкостями; а $d\mathcal{V}$ – розглянутий інтервал швидкостей.

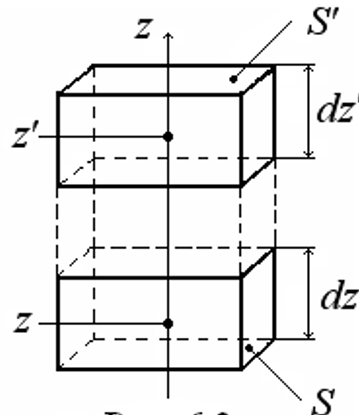


Рис 6.2. Рух молекул ідеального газу в однорідному полі тяжіння.

Вид функції $f(\mathcal{V})$ можна встановити на прикладі руху молекул ідеального газу в однорідному полі тяжіння [1 - 5]. Спочатку вивчимо закон розподілу молекул за значеннями вертикальної складової швидкості $\mathcal{V}_z$. Число молекул зі швидкостями в інтервалі $d\mathcal{V}_z$, що перебувають у нескінченно тонкому dz (товщини) шарі газу на висоті z (див. рис 6.2), дорівнює:

$$n(z)f(\mathcal{V}_z)Sdz \cdot d\mathcal{V}_z$$

де $n(z)$ – концентрація молекул газу на висоті z .

Рухаючись як вільні, ці молекули із часом перейдуть на деяку висоту z' , зайнявши шар товщини dz' . При цьому їхні швидкості будуть перебувати в інтервалі від $\mathcal{V}'_z$ до $\mathcal{V}'_z + d\mathcal{V}'_z$. Але це одне й те саме число молекул. Якщо прийняти, що $S = S'$, то незмінність числа цих молекул повинна виражатися рівністю:

$$n(z)f(\mathcal{V}_z)d\mathcal{V}_z \cdot dz = n(z')f(\mathcal{V}'_z)d\mathcal{V}'_z \cdot dz', \quad (6.13)$$

де $n(z')$ - концентрація молекул газу на висоті z' . При русі у полі тяжіння горизонтальні складові швидкості ($\mathcal{V}_x$ і $\mathcal{V}_y$) не змінюються, а зміна $\mathcal{V}_z$ визначається законом збереження енергії, відповідно до якого:

$$\frac{m\mathcal{V}_z^2}{2} + mgz = \frac{m\mathcal{V}_{z'}^2}{2} + mgz' \quad (6.14)$$

Диференціюючи цю рівність при обраних постійних значеннях z та z' , одержуємо: $\mathcal{V}_z \cdot d\mathcal{V}_z = \mathcal{V}_{z'} d\mathcal{V}_{z'}$

За час dt молекула на висоті z пройде шлях $dz = \mathcal{V}_z \cdot dt$, а на висоті z' - шлях $dz' = \mathcal{V}_{z'} dt$. Виключивши звідси dt , одержимо:

$$\mathcal{V}_{z'} \cdot dz = \mathcal{V}_z dz' \quad (6.15)$$

Перемноживши почленно рівняння (6.14) і (6.15), знаходимо:

$$\mathcal{V}_z \cdot dz = \mathcal{V}_{z'} \cdot dz'$$

З урахуванням останнього рівняння (6.13) спрощується:

$$n(z)f(\mathcal{V}_z) = n(z')f(\mathcal{V}_{z'}),$$

Використавши закон розподілу Больцмана у вигляді рівняння (6.7), одержимо:

$$\frac{f(\mathcal{V}_{z'})}{f(\mathcal{V}_z)} = \frac{n(z)}{n(z')} = e^{-\frac{mg}{kT}(z-z')}$$

На основі закону збереження й перетворення енергій знаходимо:

$$\frac{f(\mathcal{V}_{z'})}{f(\mathcal{V}_z)} = \frac{e^{\frac{m\mathcal{V}_z^2}{2kT}}}{e^{\frac{m\mathcal{V}_{z'}^2}{2kT}}}$$

$$\text{Тоді: } mg(z - z') = \frac{m\mathcal{V}_{z'}^2}{2} - \frac{m\mathcal{V}_z^2}{2}$$

$$\text{Звідси випливає, що: } f(\mathcal{V}_z) e^{\frac{m\mathcal{V}_z^2}{2kT}} = f(\mathcal{V}_{z'}) e^{\frac{m\mathcal{V}_{z'}^2}{2kT}} = \text{const} \quad (6.16)$$

$$f(\mathcal{V}_z) = C_z e^{-\frac{m\mathcal{V}_z^2}{2kT}}$$

У стані теплової рівноваги рух молекул газу рівномірний у всіх напрямках. Оскільки ймовірність складної події, що складається із простих незалежних подій, дорівнює добутку ймовірностей цих подій, то повна функція розподілу молекул за швидкостями буде мати вигляд:

$$f(\mathcal{V}) = f(\mathcal{V}_x, \mathcal{V}_y, \mathcal{V}_z) = C_x e^{-\frac{m\mathcal{V}_x^2}{2kT}} C_y e^{-\frac{m\mathcal{V}_y^2}{2kT}} C_z e^{-\frac{m\mathcal{V}_z^2}{2kT}}$$

Позначивши $C_x C_y C_z = C$ и прийнявши, що $\mathcal{V}_x^2 + \mathcal{V}_y^2 + \mathcal{V}_z^2 = \mathcal{V}^2$ одержимо:

$$f(\mathcal{V}) = C e^{-\frac{m\mathcal{V}^2}{2kT}} \quad (6.17)$$

На підставі рівнянь (6.12) та (6.17) отримаємо:

$$\frac{dN}{N} = C \cdot e^{-\frac{m\mathcal{V}^2}{2kT}} d\mathcal{V}_x d\mathcal{V}_y d\mathcal{V}_z \quad (6.18)$$

Добуток $d\mathcal{V}_x d\mathcal{V}_y d\mathcal{V}_z$ являє собою об'єм нескінченно малого паралелепіпеда, побудованого в координатній системі простору швидкостей навколо точки з векторною координатою $\vec{\mathcal{V}}$. Оскільки тепловий рух молекул газу рівномірний

у всіх напрямках, то для обчислення $\frac{dN}{N}$ необхідно просумувати всі такі елементарні об'єми, що перебувають на відстані $|\vec{v}|$. Ці об'єми заповняють кульовий шар між двома нескінченно близькими сферами з радіусами v та $v + dv$. Об'єм такого шару дорівнює $4\pi v^2 dv$. Таким чином, число молекул dN зі швидкостями в інтервалі значень між v та $v + dv$ дорівнює:

$$dN = NA \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (6.19)$$

де $A = C 4\pi$ - деяка постійна, що не залежить від швидкості молекул. Знайдемо вираження для цієї величини A . Оскільки в інтервал швидкостей від 0 до ∞ ввійдуть всі молекули, то очевидно, що

$$\int_0^\infty dN = N, \quad A \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 1$$

Зробивши заміну змінних $\frac{mv^2}{2kT} = x^2$ та скориставшись значенням

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}, \text{ знайдемо: } A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}$$

З урахуванням цього закон розподілу Максвелла можна записати у вигляді:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (6.20)$$

Графік функції (6.20) (рис. 6.3) збігається з гауссовою кривою розподілу випадкової величини, а щільність імовірності розподілу молекул за швидкостями представлена на рис. 6.4. [1-6]

Як видно з рис. 6.4, при кожній температурі є деяка швидкість v_b , за якої щільність ймовірності максимальна. Цю швидкість називають найбільш імовірною. Дослідивши рівняння (6.19) на екстремум, одержимо:

$$v_b = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (6.21)$$

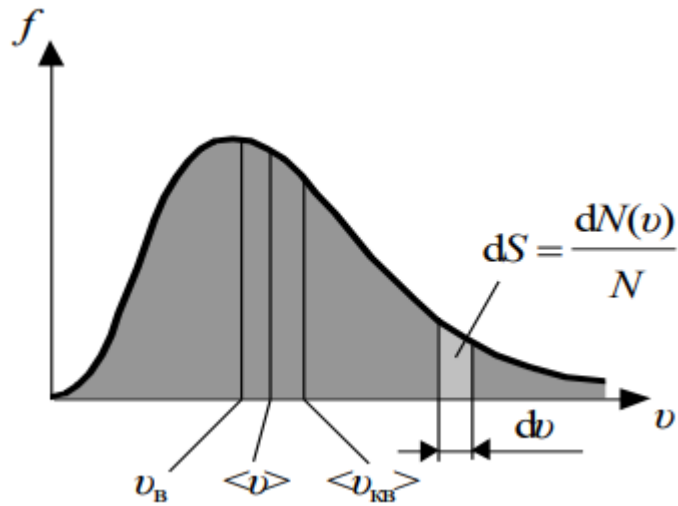


Рис 6.3. Графік функції розподілу Максвелла

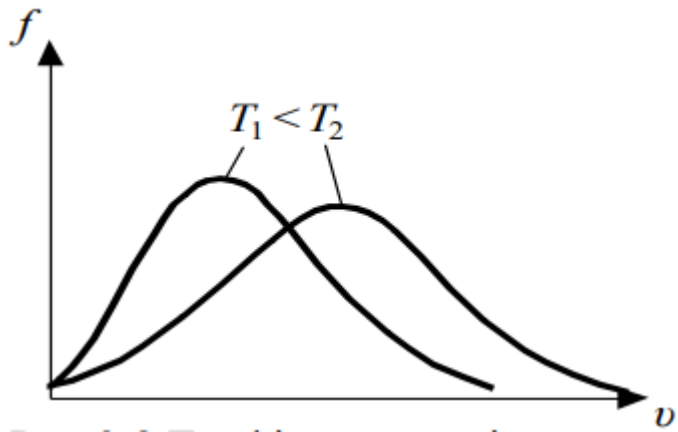


Рис. 6.4. Швидкість молекул при кожній температурі

Скориставшись законом розподілу Максвелла, знайдемо середньоарифметичну швидкість молекул:

$$\langle v \rangle_a = \frac{v_1 \Delta N_1 + v_2 \Delta N_2 + \dots + v_i \Delta N_i}{\Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots + \Delta N_i} = \frac{\int_0^\infty v dN}{N};$$

Таким чином, стан газу можна охарактеризувати однією із трьох швидкостей:

$$\langle v \rangle_a = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1,41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1,41 \sqrt{PV}$$

$$\langle v \rangle_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = 1,60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1,60 \sqrt{PV}$$

$$\langle v \rangle_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1,73\sqrt{PV}$$

Співвідношення між швидкостями має такий вигляд:

$$v_i : \langle v \rangle_a : \langle v \rangle_{\text{кв}} = 1,41 : 1,60 : 1,73$$

Скориставшись рівнянням (6.21), закон розподілу Максвелла (6.20) можна подати через вірогідну швидкість:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{v^2}{v_i^2}} \frac{v^2}{v_i^2} \frac{2kT}{m} \frac{dV}{v_i} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{v^2}{v_i^2}} \frac{v^2}{v_i^2} \frac{dV}{v_i}$$

Подібно до розподілу Больцмана, розподіл Максвелла, виведений тут для одноатомного ідеального газу, може бути отриманий шляхом більш загальних теоретичних міркувань і має універсальний характер. Однак він отриманий на підставі класичної механіки, і його справедливість обмежена квантовими явищами. Закон розподілу Максвелла підтверджується експериментальним методом Штерна [1-5].

6.4. Розподіл Максвелла - Больцмана

Закон розподілу Больцмана являє собою закон розподілу молекул за потенціальними енергіями, закон розподілу Максвелла – за кінетичними. Очевидно, що об'єднавши ці два закони, можна одержати закон розподілу молекул за повними енергіями. Таке об'єднання можливе на основі теореми про ймовірності складної події.

Згідно з рівнянням (6.9), кількість молекул, що потрапляють у межі об'єму

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz \text{ у точці з координатами } x, y, z, \text{ дорівнює:}$$

$$dN_{x,y,z} = n_0 e^{-\frac{W_P}{kT}} dx dy dz$$

де n_0 – число молекул в одиниці об'єму. З урахуванням закону Максвелла число молекул, компоненти швидкості яких лежать у межах від v_x, v_y, v_z до $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$, а координати в межах від x, y, z до $x + dx, y + dy, z + dz$ буде дорівнювати:

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = A e^{-\frac{W_P + \frac{mv^2}{2}}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \quad (6.22)$$

Тут A – нормувальний множник, що дорівнює $n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}$. У рівнянні (6.22) потенціальна (W_p) і кінетична ($\frac{mv^2}{2}$) енергії, а отже, і повна енергія W можуть набувати безперервного ряду значень. Якщо повна енергія частинки може набувати лише дискретного ряду значень: $W_1, W_2, W_3 \dots$ (наприклад, внутрішня енергія атома), то розподіл Максвелла–Больцмана має вигляд:

$$N_i = A e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (6.23)$$

де N_i – число частинок у стані з енергією W_i , A – коефіцієнт пропорційності, що повинен задовольняти умові

$$\sum N_i = A \sum e^{-\frac{W_i}{kT}} = N,$$

де N – загальне число частинок у розглянутій системі. Підставивши це значення A у рівняння (6.23), отримаємо остаточний вираз закону розподілу мікрочастинок за дискретними значеннями енергії:

$$N_i = \frac{N e^{-\frac{W_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{W_i}{kT}}} \quad (6.24)$$

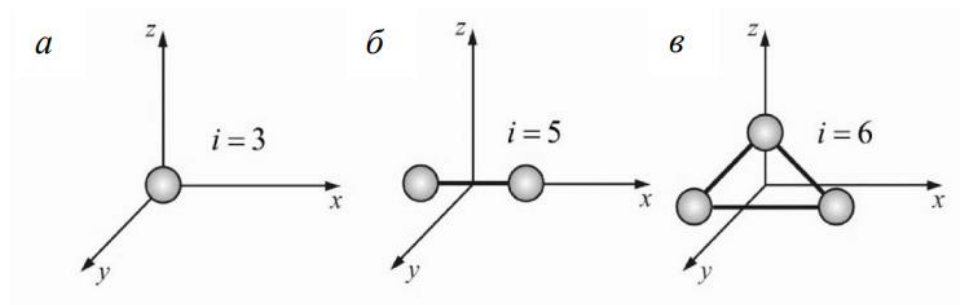
6.5. Розподіл енергії за ступенями вільності

Числом ступенів вільності тіла (або системи) називають найменше число незалежних змінних, які необхідно задати для того, щоб повністю визначити положення тіла в просторі [3-6]. Так, матеріальна точка, що вільно рухається в просторі, має три ступені вільності поступального руху. Система, що складається з двох матеріальних точок з жорстким зв'язком, має три ступені вільності поступального руху, що визначають положення центра інерції системи в просторі, і два ступені вільності обертального руху, що визначають кути повороту системи відносно осей OY та OZ (рис 6.5). Ясно, що не має сенсу розглядати обертальний рух точки навколо осі Ox ; якщо ми виберемо для розгляду системи молекулу газу, то майже вся маса атома буде зосереджена в ядрі, розміри якого дуже малі у порівнянні з розмірами молекули, тому момент інерції атома відносно його головної осі інерції буде нескінченно малим, і атом умовно можна розглядати як матеріальну точку.

Система, що складається з двох матеріальних точок із пружним зв'язком, має 6 ступенів вільності: 3 ступені вільності поступального руху, 2 ступені вільності

обертального руху та 1 ступінь вільності коливального руху, що визначає відносний зсув атомів у молекулі.

Система, що складається з трьох матеріальних точок із пружним зв'язком, розташованих не на одній прямій, має 9 ступенів вільності: три ступені вільності поступального руху, три ступені вільності обертального руху та три ступені вільності коливального руху.



a – одноатомні; *б* – двоатомні; *в* – багатоатомні молекули

Рис 6.5. Число ступенів вільності

Система, що складається з N частинок із пружним зв'язком, розташованих не на одній прямій, має $3N$ ступенів вільності: 3 ступені вільності поступального руху, 3 ступені вільності обертального руху та $(3N - 6)$ ступенів вільності коливального руху.

Середня кінетична енергія поступального руху молекули $\langle W_k \rangle = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}$, і на кожен ступінь вільності поступального руху молекули в середньому припадає однакова кінетична енергія $\langle W_k \rangle_i$ що дорівнює:

$$\langle W_k \rangle_i = \frac{1}{2} kT \quad (6.25)$$

Обертальний та коливальний рухи молекул також вносять свій внесок у кінетичну енергію молекули. У класичній статистичній фізиці виводиться закон рівномірного розподілу кінетичної енергії за ступенями вільності, який стверджує, що для статистичної системи в стані термодинамічної рівноваги на кожен ступінь вільності молекули в середньому припадає однакова кінетична енергія, що дорівнює $\frac{1}{2} kT$. Якщо молекула має i ступенів вільності, то її середня кінетична енергія:

$$\langle W_k \rangle = \frac{i}{2} kT \quad (6.26)$$

Коливальний рух молекули вносить вклад як у кінетичну енергію молекули, так і у потенціальну. Згідно з теорією коливального руху у випадку гармонічних коливань середня за часом потенціальна енергія коливального руху дорівнює середній кінетичній. Тоді на кожен ступінь вільності коливального руху молекули припадає повна енергія:

$$\langle W_i \rangle = \langle W_{iK} \rangle + \langle W_{iP} \rangle = kT \quad (6.27)$$

Таким чином, з урахуванням усіх видів руху середня енергія молекули дорівнює:

$$\langle W \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (6.28)$$

де $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{оберт}} + 2i_{\text{колив}}$, $i_{\text{п}}$ – число ступенів вільності відповідного виду руху.

Закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності (а також всі висновки, пов'язані з ним) є наближеним і порушується в тих випадках, коли стають суттєвими квантові ефекти, а також у випадку ангармонічного коливального руху.

6.6. Внутрішня енергія й теплоємність ідеального газу

Оскільки молекули ідеального газу на відстані не взаємодіють між собою, то внутрішня енергія такого газу дорівнює сумі енергій його окремих молекул. Отже, внутрішня енергія одного моля ідеального газу буде дорівнювати:

$$U = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT, \quad (6.29)$$

де N_A – число Авогадро, R – універсальна газова стала.

Молярна теплоємність газу за постійного об'єму C_V буде дорівнювати:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R \quad (6.30)$$

Молярна теплоємність за постійного тиску, згідно з рівнянням Майєра, буде дорівнювати:

$$C_P = C_V + R = \frac{i+2}{2} R \quad (6.31)$$

Звідси знаходимо, що показник адіабати дорівнює:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{2} \quad (6.32)$$

Згідно з рівняннями (6.29) – (6.31) молекула двохатомного газу із жорстким зв'язком характеризується такими величинами:

$$i = 5; C_V = \frac{5}{2}R; C_P = \frac{7}{2}R; \gamma = 1,40,$$

а для молекули того ж газу із пружним зв'язком:

$$i = 7; C_V = \frac{7}{2}R; C_P = \frac{9}{2}R; \gamma = 1,29,$$

Для одноатомного газу ці характеристики такі:

$$i = 3; C_V = \frac{3}{2}R; C_P = \frac{5}{2}R; \gamma = 1,67,$$

Експериментальні дані для реальних газів за звичайних умов такі: гелій - $\gamma = 1,67$; кисень $\gamma = 1,40$; оксид вуглецю $\gamma = 1,33$. Здавалось би, що відповідність між теорією та експериментом цілком задовільна. Однак, згідно з рівняннями (6.30) і (6.31), теплоємність кратна $\frac{R}{2}$, що розходиться з експериментальними даними. Крім того, відповідно до класичної теорії, теплоємність газів не повинна залежати від температури [4-5].

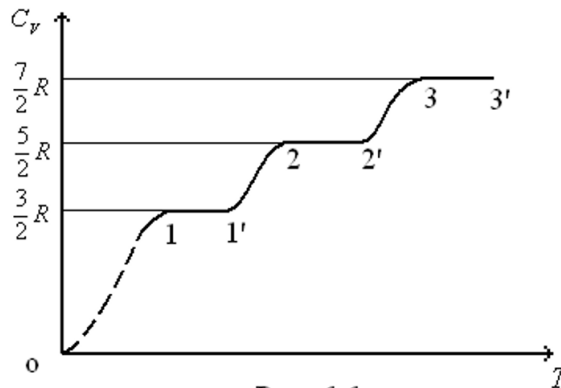


Рис. 6.6. Залежність молярної теплоємності водню від температури

Експеримент в області низьких температур не узгоджується з цією теорією. Так, молярна теплоємність водню в області низьких температур складним чином залежить від температури (рис. 6.6). На підставі такої залежності можна уявити, що ділянки $0 - 1, 1' - 2, 2' - 3$ відповідають збудженню енергій поступального, обертового та коливального рухів. Зі збільшенням температури газу для кожного з інтервалів зростає число молекул, що беруть участь у відповідному виді руху. Горизонтальні ділянки $1 - 1'$ та $2 - 2'$ відповідають процесам накопичення енергії для збудження обертового та коливального рухів відповідно. Число ступенів вільності, що зумовлюють величину теплоємності, залежить від температури.

Розбіжність між класичною теорією та експериментом зумовлена тим, що властивості реального газу відрізняються від властивостей ідеального газу.

Енергетичні процеси в області мікросвіту описуються законами не класичної, а квантової теорії, яка досить добре узгоджується з експериментом і пояснює зазначені тут розбіжності.

Завдання для самоконтролю

1. Якою формулою описується закон розподілу Больцмана?
2. Якою формулою описується закон розподілу Максвелла?
3. В чому полягає закон розподілу Максвелла–Больцмана?
4. В чому полягає закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності?
5. Яка внутрішня енергія й теплоємність ідеального газу?

7. ПРОЦЕСИ ПЕРЕНОСУ В ГАЗАХ

7.1. Довжина вільного пробігу молекули в газах

Виконуючи тепловий рух, молекули газу час від часу стикаються одна з одною. Кожна молекула вільно пролітає коротку відстань від одного зіткнення до іншого. Цю відстань називають довжиною вільного пробігу [1-2]. Навіть для однієї і тієї самої молекули ці відстані відрізняються. У момент зіткнення швидкість молекули відчуває різку зміну як за величиною, так і за напрямком. У результаті траєкторія молекули являє собою ламану лінію, а просування молекули вперед відбувається порівняно повільно. Для опису руху молекул газу Клаузіус ввів поняття середньої довжини вільного пробігу $\langle \lambda \rangle$. Розрахуємо цю величину на підставі молекулярно-кінетичної теорії газу, скориставшись моделлю твердих куль.

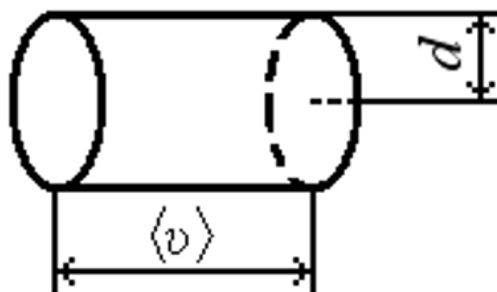


Рис. 7.1. Об'єм в якому рухається молекула

Для спрощення розрахунку спочатку припустимо, що всі молекули перебувають у стані спокою, а рухається тільки одна молекула з середньою швидкістю $\langle v \rangle$ відносно молекул, які перебувають у стані спокою. Рухаючись,

молекула буде зіштовхуватися з усіма нерухомими молекулами, центри яких відстоять від траєкторії руху центра молекули на відстанях, що не перевищують ефективний діаметр молекули d . За одиницю часу молекула, за якою ведеться спостереження, зіштовхнеться з усіма молекулами, центри яких лежать всередині циліндра з висотою $\langle v \rangle$ і радіусом основи d (рис 7.1). Число таких зіткнень молекули, що рухається, з молекулами, які перебувають у стані спокою, буде дорівнювати:

$$\langle z \rangle = n_0 \pi d^2 \langle v \rangle, \quad (7.1)$$

де n_0 – число молекул в одиниці об'єму. Оскільки в газі рухаються всі молекули, то можливість зіткнення двох молекул залежить від їх відносної швидкості. На основі закону розподілу молекул газу за швидкостями Максвелл показав, що відносна середня швидкість пов'язана із прийнятою раніше середньою швидкістю співвідношенням $\langle v \rangle_{\text{відн}} = \langle v \rangle \sqrt{2}$. Тоді середнє число зіткнень кожної молекули за одиницю часу буде дорівнювати:

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_0 = \sqrt{2} \sigma \langle v \rangle n_0, \quad (7.2)$$

де $\sigma = \pi d^2$ – так званий ефективний перетин молекули, що чисельно дорівнює площі, в яку повинна потрапити молекула, щоб вона могла провзаємодіяти з такою самою іншою молекулою.

Очевидно, що у разі досить великої кількості зіткнень $\langle z \rangle$ середня довжина вільного пробігу молекули буде дорівнювати:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0}. \quad (7.3)$$

Оскільки тиск газу P пов'язаний з концентрацією його молекул n_0 співвідношенням $P = n_0 kT$, то з рівняння (7.3) випливає, що за постійної температури газу має місце наступне співвідношення:

$$\langle \lambda \rangle_1 P_1 = \langle \lambda \rangle_2 P_2 = \text{const}. \quad (7.4)$$

Величину $\langle \lambda \rangle$ можна визначити експериментально на основі вивчення явищ переносу в газах.

7.2. Дифузія в газовому середовищі. Закон Фіка

Якщо в газі є неоднорідний розподіл концентрації молекул, то внаслідок теплового руху молекул відбувається перенос маси газу з вирівнюванням цієї неоднорідності [4-6]. Це явище називають дифузією.

Експериментально встановлено, що у разі монотонної зміни концентрації молекул газу в якому-небудь напрямку (наприклад, у напрямку осі x , рис. 7.2) дифузійний потік речовини j , тобто кількість речовини, що переноситься через одиничну площу за одиницю часу, виражається законом Фіка:

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (7.5)$$

де D – коефіцієнт дифузії, $\frac{dn}{dx}$ – градієнт концентрації уздовж осі x . Знак “–” вказує на те, що потік речовини спрямований у бік зменшення градієнта концентрації.

Розглянемо процес дифузії з точки зору молекулярно-кінетичної теорії газів. Оскільки тепловий рух молекул газу відбувається у всіх напрямках, то число молекул ΔN_+ , що проходять через площу ΔS зліва направо (рис.7.2), і число молекул ΔN_- , що проходять через ту саму площу справа наліво, будуть:

$$\Delta N_+ = \frac{1}{6} n_{(x-\langle\lambda\rangle)} \langle v \rangle \Delta t \Delta S; \quad \Delta N_- = \frac{1}{6} n_{(x+\langle\lambda\rangle)} \langle v \rangle \Delta t \Delta S;$$

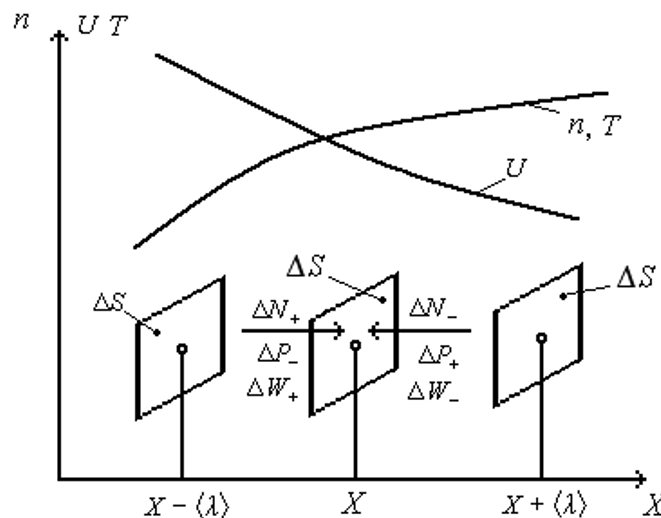


Рис.7.2. Зміна концентрації молекул газу

де $n_{(x-\langle\lambda\rangle)}$ та $n_{(x+\langle\lambda\rangle)}$ – концентрації молекул в точках з координатами $(x - \langle\lambda\rangle)$ та $(x + \langle\lambda\rangle)$ відповідно; Δt – час подолання молекулою середньої довжини вільного пробігу $\langle\lambda\rangle$. Сумарне число молекул, що проходять через площу ΔS в точці з координатою x дорівнює:

$$\Delta N = \Delta N_+ - \Delta N_- = \frac{1}{6} \langle v \rangle \Delta t \Delta S [n_{(x-\langle\lambda\rangle)} - n_{(x+\langle\lambda\rangle)}] \quad (7.6)$$

У разі монотонної зміни концентрації молекул упродовж вибраного напрямку x :

$$n_{(x-\langle\lambda\rangle)} = n_{(x)} - \langle\lambda\rangle \frac{dn}{dx}; \quad n_{(x+\langle\lambda\rangle)} = n_{(x)} + \langle\lambda\rangle \frac{dn}{dx}. \quad (7.7)$$

Тоді шукане число ΔN і дифузійний потік речовини j дорівнюють:

$$\Delta N = -\frac{1}{3} \langle V \rangle \langle \lambda \rangle \Delta t \Delta S \frac{dn}{dx}; \quad j = \frac{\Delta N}{\Delta t \Delta S} = -\frac{1}{3} \langle V \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dn}{dx}. \quad (7.8)$$

Співставляючи теоретичне рівняння (7.8) для дифузії з експериментальним (7.5), знаходимо коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{1}{3} \langle V \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (7.9)$$

Оскільки довжина вільного пробігу $\langle \lambda \rangle$ обернено пропорційна тиску газу P , то з підвищенням тиску газу коефіцієнт дифузії D зменшується, а отже, і дифузійні процеси в газах сповільнюються.

7.3. Явище переносу в газах. Внутрішнє тертя

Нехай у газі знизу вгору рухається пластина зі швидкістю $\vec{U}_0$ (рис. 7.3). Вона захоплюватиме за собою шар газу. Швидкість шарів газу буде зменшуватись з віддаленням їх від пластини. Такий стан газу може бути спричинений і якимись іншими діями. Закономірності явищ переносу не залежать від дій, що спричинили той чи інший стан газу, а залежать лише від самого стану газу. Нехай за постійної концентрації молекул газу швидкість $\vec{U}$ спрямованого руху шарів газу змінюється уздовж напрямку монотонно (рис. 7.2, рис. 7.3).

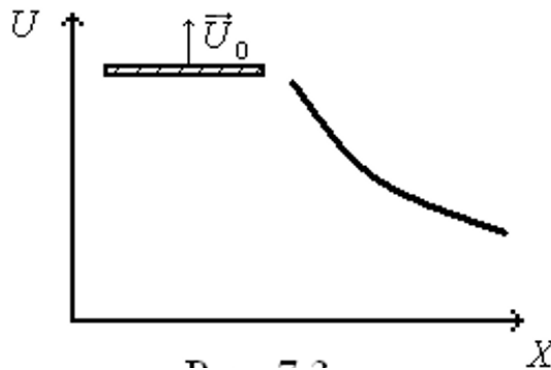


Рис 7.3. Явище переносу в газах

Тоді кількість молекул, що переходять за час Δt через площу ΔS зліва направо та справа наліво, буде однаковою, і перенесення речовини не відбуватиметься. Але швидкість $\vec{U}$ шарів газу в різних точках різна, а отже, і різний імпульс. Внаслідок теплового руху буде відбуватися вирівнювання швидкостей упорядкованого руху різних шарів газу, що макроскопічно проявляється як сила внутрішнього тертя. З дослідів відомо, що сила внутрішнього тертя f

пропорційна градієнту швидкості впорядкованого руху і виражається законом Ньютона:

$$f = -\eta \frac{dU}{dx} \quad (7.10)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя.

Розглянемо явище внутрішнього тертя в газах на підставі молекулярно-кінетичної теорії. Якщо шар газу має швидкість спрямованого руху U_i , то кожна молекула такого шару має імпульс $P_i = mU_i$. Імпульс одиниці об'єму такого шару буде дорівнювати $mU_i n$. Звідси, при різних значеннях U за час Δt через площу ΔS , що розташована в точці з координатою x , зліва направо буде перенесений імпульс $\Delta P_- = \frac{1}{6} mn U_{(x-\langle\lambda\rangle)} \langle v \rangle \Delta t \Delta S$, і справа на ліво $\Delta P_+ = \frac{1}{6} mn U_{(x+\langle\lambda\rangle)} \langle v \rangle \Delta t \Delta S$

Результуючий імпульс, що переноситься через розглянуту площу ΔS , дорівнює:

$$\Delta P = \Delta P_+ - \Delta P_- = \frac{1}{6} mn \langle v \rangle \Delta t \Delta S (U_{(x+\langle\lambda\rangle)} - U_{(x-\langle\lambda\rangle)}) \quad (7.11)$$

Використавши систему рівнянь (7.7) стосовно $U = f(x)$, знаходимо:

$$\Delta P = -\frac{1}{3} mn \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \Delta S \Delta t \frac{dU}{dx}. \quad (7.12)$$

Згідно з другим законом Ньютона $F = \frac{\Delta P}{\Delta t}$ знаходимо, що:

$$f = \frac{F}{\Delta S} = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle mn \frac{dU}{dx}. \quad (7.13)$$

Співставляючи рівняння (7.10) і (7.13) знаходимо коефіцієнт внутрішнього тертя :

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle mn = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho = D\rho, \quad (7.14)$$

де ρ – густина газу, D – коефіцієнт дифузії. Оскільки коефіцієнт дифузії обернено пропорційний тиску, а густина прямопропорційна йому, то очевидно, що внутрішнє тертя в газах не залежить від тиску.

7.4. Теплопровідність в газах. Закон Фур'є

Якщо температура газу в різних частинах об'єму не однакова, то внаслідок хаотичного руху молекул температура газу вирівнюватиметься у всьому об'ємі [6]. Нехай температура T газу монотонно змінюється уздовж вибраного напрямку x (рис 7.2). Потік тепла g через одиничну площу за одиницю часу за наявності градієнта температури $\frac{dT}{dx}$ визначається експериментальним законом Фур'є:

$$g = -\alpha \frac{dT}{dx} \quad (7.15)$$

Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії газу кількість тепла ΔQ , що переноситься через площу ΔS в точці з координатою x (рис. 7.2) за час Δt , дорівнює різниці енергій молекул, що переходять зліва направо і справа наліво:

$$\Delta Q = \Delta W_+ - \Delta W_- = \frac{1}{6} n \langle \mathcal{V} \rangle \Delta S \Delta t \frac{i}{2} k [T_{(x-\langle \lambda \rangle)} - T_{(x+\langle \lambda \rangle)}],$$

де $\frac{i}{2} kT$ - внутрішня енергія, що припадає на одну молекулу газу в тій точці простору, де його температура дорівнює T .

Використавши систему рівнянь (7.7) стосовно $T(x)$, знаходимо:

$$g = \frac{\Delta Q}{\Delta S \Delta t} = -\frac{1}{3} \langle \mathcal{V} \rangle \langle \lambda \rangle n \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx} \quad (7.16)$$

Зіставляючи теоретичне рівняння (7.16) з експериментальним (7.15), знаходимо коефіцієнт теплопровідності α :

$$\alpha = \frac{1}{3} \langle \mathcal{V} \rangle \langle \lambda \rangle \frac{i}{2} k n. \quad (7.17)$$

Концентрація молекул $n = \frac{\rho}{m}$; $\frac{i}{2} k$ - середнє значення теплоємності газу за постійного об'єму, що припадає на 1 молекулу. Очевидно, що $\frac{ni}{2} k = \rho C_{Vn}$,

де ρ - густина газу, а C_{Vn} - його питома теплоємність за постійного об'єму. З урахуванням цього знаходимо:

$$\alpha = \frac{1}{3} \langle \mathcal{V} \rangle \langle \lambda \rangle \rho C_{Vn} = D \rho C_{Vn} = \eta C_{Vn} \quad (7.18)$$

Оскільки коефіцієнт внутрішнього тертя η і теплоємність C_V не залежать від тиску газу, то теплопровідність газу не залежить від його тиску.

З рівняння (7.18) випливає, що всі коефіцієнти переносу у газах пов'язані між собою. Це пояснюється тим, що всі явища переносу в газах зумовлені хаотичним тепловим рухом його молекул.

Завдання для самоконтролю

1. Що називають середня довжина вільного пробігу молекули, якою формулою описується?
2. Яке явище називають дифузією, якою формулою описується?
3. В чому полягає явище внутрішнього тертя в газах, яким законом описується?
4. В чому полягає явище теплопровідності газів, яким законом описується?

8. РЕАЛЬНІ ГАЗИ

8.1. Відхилення від ідеальної поведінки реальних газів

Закони, які описують ідеальні гази, не можуть бути перенесені на реальні гази. Для реальних газів ними можна користуватись лише тоді, коли газ перебуває при низьких тисках і високих температурах, тобто за таких умов, коли можна без помітної шкоди нехтувати власними розмірами молекул газу і силами взаємодії між ними. Саме це є основною умовою ідеалізації газу [1-4].

Поведінка ідеальних газів досить добре описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона лише при не дуже високих тисках і достатньо високих температурах.

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (8.1)$$

З підвищенням тиску і зниженням температури спостерігаються відхилення від цього рівняння. Так, при температурі $T = 273\text{K}$ і тиску $P = 1 \cdot 10^5\text{Па}$ добуток тиску на об'єм $PV = 1 \cdot 10^2\text{Па м}^3$, а при тій самій температурі і тиску $P = 5 \cdot 10^7\text{Па}$ добуток $PV = 1,39 \cdot 10^2\text{Па м}^3$, тобто при $T = \text{const}$ $PV \neq \text{const}$. Це зумовлено тим, що при виведенні рівняння (8.1) не врахований власний об'єм молекул і їх взаємодія між собою. Приймаючи радіус молекули $r = 10^{-10}\text{м}$, знаходимо, що об'єм однієї молекули $V_i = \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4 \cdot 10^{-30}\text{м}^3$. Отже, за нормальних умов ($T = 273\text{K}$ $P = 1 \cdot 10^5\text{Па}$) в одному кубічному метрі міститься

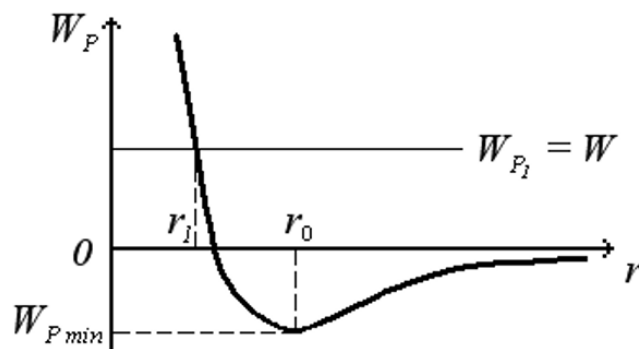


Рис.8.1. Залежність потенціальної енергії взаємодії між молекулами від відстані.

$n = \frac{P_0}{kT} \approx 7 \cdot 10^{25}$ молекул, а їх власний об'єм $V_{\text{вл}} = nV_i \approx 3 \cdot 10^{-4}\text{м}^3$. Цим об'ємом можна знехтувати в порівнянні з об'ємом газу, що дорівнює 1м^3 . Якби рівняння (8.1) виконувалося для реальних газів завжди, то при підвищенні тиску

до $5 \cdot 10^8 \text{ Па}$, його густина збільшилася б у 5000 разів, а власний об'єм молекул у 1 м^3 був би $0,5 \text{ м}^3$, тобто займав би половину всього об'єму. Доступний для руху молекул об'єм змінився б об'ємом вдвічі меншим. Очевидно, що за таких умов зворотна пропорційність між об'ємом та тиском повинна порушуватись.

Якщо прийняти, що потенціальна енергія взаємодії між молекулами дорівнює нулю, коли відстань між ними прагне до нескінченності (а це випливає із закону тяжіння), то характер взаємодії між молекулами має такий графічний вигляд, як на (рис. 8.1).

Оскільки сили взаємодії між молекулами мають електростатичну природу, то сумарну силу знаходимо із співвідношення між силою F та потенціальною енергією W_p :

$$F_r = -\frac{dW_p}{dr}. \quad (8.2)$$

Очевидно, що при $r = r_0$ сила $F = 0$, а потенціальна енергія мінімальна. Такий стан газу називають рівноважним. Знак “–” в рівнянні (8.2) вказує на те, що сили взаємодії прагнуть перевести систему в стан з мінімальною потенціальною енергією, що відповідає відстані між молекулами $r = r_0$. Отже при $r < r_0$ між молекулами діють сили відштовхування, а при $r > r_0$ - сили притягання. Взаємодія між молекулами впливає на поведінку газу в цілому, що особливо проявляється при підвищених тисках.

Для системи, що складається з двох молекул, сили взаємодії є внутрішніми, тобто така система є замкненою. Повна енергія такої системи складається з кінетичної W_K та потенціальної W_p :

$$W = W_K + W_p = \text{const}, \quad (8.3)$$

тобто

$$dW = dW_K + dW_p = 0, \quad (8.4)$$

На підставі рівнянь (8.2) та (8.4) отримаємо:

$$dW_K = -dW_p = F_r dr, \quad (8.5)$$

При зближенні молекул ($dr < 0$) до відстані r_0 їх взаємна потенціальна енергія зменшується, а кінетична відповідно збільшується. Це відбувається за рахунок позитивної роботи сумарної сили взаємного притягання між молекулами, ($F_r > 0$ при $r < r_0$). Отже, цей процес пов'язаний зі зменшенням кінетичної енергії молекул.

Під час максимального зближення молекул на відстань $r = r_1$ (рис. 8.1) вся їх кінетична енергія повністю витрачається на виконання роботи проти сил відштовхування (W_{K1}), а їх взаємна потенціальна енергія W_P співпадає з повною енергією W :

$$W_{P1} = W = W_P + W_{K1} \quad (8.6)$$

За всіх інших однакових умов відстань r_1 тим менша, чим більша енергія молекули, тобто чим вища температура газу. Однак при малих значеннях r потенціальна енергія W_P дуже швидко зростає зі зменшенням. тому навіть значна зміна температури газу викликає порівняно незначну зміну величини r_1 , і в першому наближенні можна прийняти, що r_1 залежить лише від хімічної природи газу. Це зумовлено тим, що сили взаємного відштовхування дуже швидко зростають при зменшенні відстані між ними [3-6]. Відстань r_1 називають ефективним діаметром молекули d .

8.2. Модельне рівняння стану неідеального газу.

Зі сказаного вище в попередньому розділі ясно, що в першому наближенні молекули реального газу можна уподібнити абсолютно твердим кулькам з діаметром d , між якими діють лише сили притягання. Враховуючи кінцеві розміри молекул, ми, таким чином, беремо до уваги дію сил взаємного відштовхування між ними.

Така модель газу, прийнята голландським фізиком Я. Ван-дер-Ваальсом, дала йому можливість отримати рівняння стану реального газу, більш досконале, ніж рівняння Менделєєва–Клапейрона [1-3].

У рівнянні стану одного моля ідеального газу:

$$PV_\mu = RT \quad (8.7)$$

Ван-дер-Ваальс урахував власний об'єм молекул газу шляхом заміни повного об'єму V_μ посудини з газом на так званий „вільний” об'єм:

$$V_{\mu P} = V_\mu + b, \quad (8.8)$$

де b - поправка Ван-дер-Ваальса, що залежить від власного об'єму молекул: $b = 4N_A V_i$. Тут: N_A - число Авогадро, V_i – власний об'єм однієї молекули, який залежить від природи газу. Одиниця виміру цієї поправки в системі СІ

$[b] = \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$. Враховуючи лише власний об'єм молекул і не враховуючи взаємодію між ними, на підставі рівнянь (8.7) та (8.8) отримаємо:

$$P = \frac{RT}{V_\mu - b} \quad (8.9)$$

Внаслідок притягіння між молекулами тиск газу на стінки посудини зменшується на величину $\frac{a}{V_\mu^2}$. Тут a - стала, що залежить від природи газу.

Одиниця виміру $[a]_{Ci} = H \frac{M^4}{\text{кмоль}^2}$. Враховуючи поправку на тиск, отримаємо:

$$\left(P + \frac{a}{V_\mu^2}\right)(V_\mu - b) = RT \quad (8.10)$$

Це і є рівняння стану одного моля реального газу.

Щоб отримати рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної маси m реального газу, необхідно молярний об'єм газу V_μ визначити через об'єм V всієї маси газу ($V_\mu = \frac{V}{\nu} = \frac{V\mu}{m}$, де μ – молярна маса газу) і ліву та праву частини рівняння (8.10) домножити на кількість молів. Після таких перетворень отримаємо:

$$\left(P + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT \quad (8.11)$$

Це рівняння точніше узгоджується з результатами дослідів, ніж рівняння (8.1). Однак для дуже стиснених газів воно теж виявляється недостатньо вірним.

У випадку розріджених газів $V_\mu \gg b$, поправка на тиск $\left(\frac{a}{V_\mu^2}\right) \ll P$ і рівняння Ван-дер-Ваальса не відрізняється від рівняння Менделєєва–Клапейрона.

8.3. Ізотерми реальних газів. Перехід з рідкого в газоподібний стан

Рівняння (8.10) та (8.11) є рівняннями третьої степені відносно об'єму. При заданих значеннях температури та тиску рівняння має три корені: або всі три дійсні, що має місце при низьких температурах, або ж один дійсний і два комплексно-спряжені, що спостерігається при високих температурах. Фізичний зміст мають лише дійсні корені.

При високих температурах ізотерми реального газу, отримані на підставі рівняння Ван-дер-Ваальса, відрізняються від ізотерм ідеального газу лише деяким викривленням їх форми (рис. 8.2).

При низьких температурах, вони суттєво відрізняються, маючи максимум та мінімум [1-4].

Для приведених на (рис. 8.2) ізотерм температури $T_1 > T_2 > \dots > T_7$.

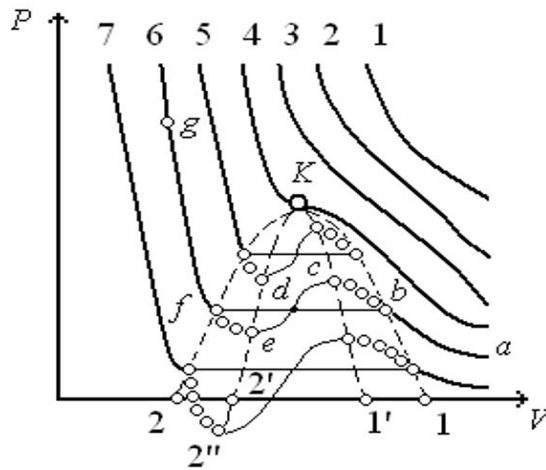


Рис 8.2. Ізотерми реального газу

Проаналізуємо низькотемпературну ізотеру 6. Ділянка ab відповідає звичайному стисканню газу: суттєве зменшення об'єму призводить до не дуже значного збільшення тиску. Якщо в подальшому (після точки b) процес стискання виконувати нескінченно помалу (рівноважний процес), то ізотера буде продовжуватися по ділянці bc . Якщо стискання проводити швидко (не рівноважний процес), то ізотера буде продовжуватися по прямій bf : зменшення об'єму не призводить до підвищення тиску. Таке становище можливе, якщо поруч з газом є речовина з меншим питомим об'ємом. Досвід свідчить, що при стисканні газу в межах низьких температур відбувається його поступове зрідження, тобто ділянка ізотери bf відповідає двофазному стану речовини: газ-рідина. На ділянці fg незначному зменшенню об'єму відповідає різке збільшення тиску, що є характерним для рідин.

При дуже повільному розширенні газу від точки f ізотера проводиться по кривій fc . Ділянка ef відповідає перегрітій рідині, а ділянка bc – переохолодженій парі. Обидва ці стани речовини є метастабільними.

Точка $2'$ з від'ємним тиском відповідає метастабільному стану “розтягнутої” рідини. Такого стану можна досягти, запаявши малу сферичну посудину з рідиною, що змочує стінки посудини, при підвищеній температурі, а потім потроху остудити її.

Ділянка ce відповідала б неприродному положенню, коли стискання речовини призводило б до зменшення тиску, а останнє в свою чергу викликало б зменшення об'єму і т.д. доти, доки речовина не стяглася б у точку. Таким чином, на ділянці ce рівняння Ван-дер-Ваальса не описує стан речовини і не є діючим.

Точку K , у якій усі три корені сходяться в один, а ділянка прямої сходиться в точку, називають критичною.

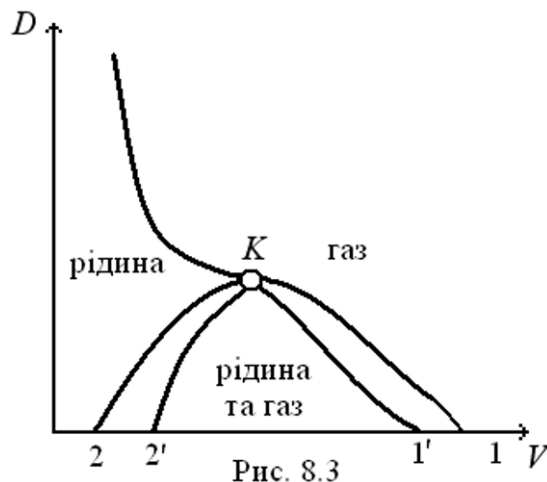


Рис.8.3. Крива фазової рівноваги рідини і пари на діаграмі P, V

Куполоподібна крива $1K2$ є кривою фазової рівноваги рідини і пари на діаграмі P, V (рис. 8.3). Область між кривими $1K2$ та $1'K2'$ є областю метастабільного стану (праворуч – газу, ліворуч – рідини) за умови рівноважного процесу стискання (або розширення). В області під кривою $1'K2'$ розділена на фази речовина не може існувати навіть в метастабільному стані. Це область двофазного стану [3-5].

Якщо процес стискання відбувається швидко, то область двофазного стану обмежується кривою $1K2$.

В точці K стисливість речовини:

$$1: \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{0} = \infty, \quad (8.12)$$

тобто в точці K стан речовини є невизначеним. Його називають критичним станом, а точку K – критичною точкою.

Крива $1K2$ є кривою фазових переходів перетворення однієї фази на іншу. Вона є межею початку або кінця процесу перетворення.

Фазою називають сукупність частин системи, якій притаманні: певна будова речовини, агрегатний стан, хімічний склад і внутрішня енергія.

Енергію, що виділяється або поглинається речовиною при фазових переходах зі зміною агрегатного стану, називають прихованою теплотою (пароутворення, плавлення, кристалізації), а такі фазові переходи називають фазовими переходами першого роду. Всі інші переходи, що не пов'язані зі зміною густини, внутрішньої енергії та виділенням теплоти, але пов'язані зі зміною теплоємності

та внутрішньої будови, називають переходами другого роду. Наприклад перехід феромагнетика в парамагнетик або перехід гелію в надтекучий стан можна назвати переходами другого роду.

8.4. Закон відповідних станів. Критична точка

Критичні значення об'єму, температури та тиску можна пов'язати з параметрами a та b , що входять до рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V_\mu - b} - \frac{a}{V_\mu^2}.$$

Диференціюючи це рівняння по об'ємі, отримаємо:

$$\frac{dP}{dV_\mu} = -T = T_K; \quad \frac{d^2P}{dV_\mu^2} = \frac{2RT}{(V_\mu - b)^3} + \frac{6a}{V_\mu^4}.$$

В критичному стані, тобто при $T = T_K$, $V_\mu = V_{\mu_K}$, $P = P_K$ останні два рівняння мають перетворюватися на нуль, тобто:

$$\frac{RT_K}{(V_{\mu_K} - b)^2} = \frac{2a}{V_{\mu_K}^3}, \quad (8.13)$$

$$\frac{2RT}{(V_{\mu_K} - b)^3} = \frac{6a}{V_{\mu_K}^4}, \quad (8.14)$$

а рівняння Ван-дер-Ваальса матиме вигляд:

$$P_K = \frac{RT_K}{(V_{\mu_K} - b)} - \frac{2a}{V_{\mu_K}^2}. \quad (8.15)$$

На підставі рівнянь (8.13) – (8.15) після незначних перетворень отримаємо, що:

$$V_{\mu_K} = 3b; \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}; \quad P_K = \frac{a}{27b^2} \quad (8.16)$$

На підставі рівняння (8.16) знаходимо, що:

$$P_K V_{\mu_K} = \frac{3a}{27b} = \frac{3}{8}RT_K, \quad (8.17)$$

тоді як для ідеального газу було б:

$$P_K V_{\mu_K} = RT_K \quad (8.18)$$

Введемо так звані зведені параметри:

$$P^* = \frac{P}{P_K}; \quad V_\mu^* = \frac{V_\mu}{V_{\mu_K}}; \quad T^* = \frac{T}{T_K} \quad (8.19)$$

$$\text{Тоді} \quad P = P^* \cdot P_K; \quad V_\mu = V_\mu^* \cdot V_{\mu_K}; \quad T = T^* \cdot T_K \quad (8.20)$$

На підставі рівняння (8.10) та системи (8.20) запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для одного моля газу:

$$\left(P^* + \frac{3}{V_\mu^{*2}}\right)(3V_\mu^* - 1) = 8T^* \quad (8.21)$$

У рівняння (8.21) не входять параметри a та b , тобто у критичному стані рівняння є однаковим для всіх речовин, незалежно від їх природи. Це положення називають законом відповідних станів.

При температурі, вищій за критичну, речовина перебуває лише в газоподібному стані, а при меншій за критичну – може бути перетвореною на рідину [1-5]. Це довів у 1860 році Д.І. Менделєєв.

8.5. Додаткова складова в внутрішній енергії реального газу

Внутрішня енергія U реального газу складається з кінетичної енергії W_K теплового руху молекул та потенціальної енергії W_P взаємодії між молекулами.

Кінетична енергія теплового руху молекул є не що інше, як внутрішня енергія ідеального газу. Згідно з теорією ідеального газу її можна визначити за співвідношенням:

$$dW_K = \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT. \quad (8.22)$$

Приймаючи, що при $T = 0$ кінетична енергія $W_K = 0$, знаходимо:

$$W_K = \int_0^T \frac{m}{\mu} C_V \cdot dT = \frac{m}{\mu} C_V \cdot T, \quad (8.23)$$

де C_V – молярна теплоємність газу при сталому об'ємі.

Потенціальну енергію взаємодії між молекулами знайдемо на підставі таких міркувань. Для того, щоб розширити газ, необхідно виконати роботу проти сил притягання між молекулами. Ця робота витрачається на зміну потенціальної енергії системи, а величина її визначається співвідношенням:

$$\delta A = P_i \cdot dV, \quad (8.24)$$

де P_i – внутрішній тиск газу.

Згідно з моделлю Ван-дер-Ваальса для одного моля $P_i = \frac{a}{V_\mu^2}$, і тоді:

$$\delta V_\mu = dW_{P\mu} = \frac{a}{V_\mu^2} dV_\mu^2; \quad W_{P\mu} = -\frac{a}{V_\mu} + const. \quad (8.25)$$

При збільшенні об'єму до нескінченності реальний газ наближається до ідеального ($W_P = 0$). Виходячи з цього, приймаємо, що стала інтегрування $const = 0$. Тоді потенціальна енергія одного моля реального газу:

$$W_{P\mu} = -\frac{a}{V_\mu}. \quad (8.26)$$

Таким чином, внутрішня енергія одного моля реального газу дорівнює:

$$U_\mu = C_V \cdot T - \frac{a}{V_\mu}, \quad (8.27)$$

а внутрішня енергія довільної маси m реального газу:

$$U = \frac{m}{\mu} \left(C_V \cdot T - \frac{a}{V_\mu} \right). \quad (8.28)$$

При адіабатній зміні об'єму газу без виконання ним роботи проти зовнішніх сил, внутрішня енергія газу, згідно з першим законом термодинаміки (2.13), має залишатись незмінною. На підставі рівняння (8.27) знаходимо, що:

$$C_V \cdot dT = -\frac{a}{V_\mu} dV_\mu \quad (8.29)$$

Отже, при адіабатному розширенні газу без виконання ним роботи проти зовнішніх сил температура газу мусить зменшуватися, а при стисканні – збільшуватися. Це явище використовують в техніці зрідження газів та досягнення низьких температур.

8.6. Адіабатне дроселювання. Дослід Джоуля–Томсона

В середині XIX ст. англійські фізики Д. Джоуль та В. Томсон експериментальним шляхом виявили, що при адіабатному розширенні газу без виконання ним корисної роботи температура газу змінюється. Процес такого необоротного розширення називається адіабатним дроселюванням, а явище зміни температури газу в такому процесі називають ефектом Джоуля–Томсона [3-6]. Зміна температури ΔT може бути як додатною, так і від'ємною, а може і не відбутись. Знак ΔT залежить від початкових значень тиску та температури газу. Якщо $\Delta T < 0$, ефект вважають позитивним, якщо $\Delta T > 0$ – негативним. Схема досліду показана на (рис. 8.4). В теплоізовованій трубі через пористу перегородку B газ виштовхується поршнем 1 з лівої частини труби в праву. При цьому поршні 1 та 2 рухаються таким чином, щоб підтримувати незмінними тиски P_1 та P_2 за умови, що $P_1 \gg P_2$. Робота, яку виконує газ при розширенні, повністю витрачається на подолання тертя в перегородці, а зміна теплоти, що виникає внаслідок тертя - іде на зміну температури газу.

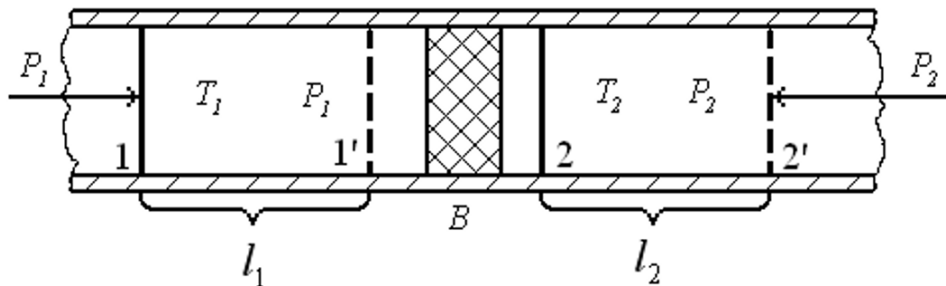


Рис 8.4. Схема дослідження Джоуля-Томсона

Нехай поршень 1 перемістився в положення 1', а поршень 2 - в положення 2'. При цьому одна і та сама кількість газу, що займала об'єм V_1 ліворуч, зайняла об'єм V_2 праворуч. Оскільки процес адіабатний, то зміна внутрішньої енергії газу повинна дорівнювати роботі над ним:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = A' \quad (8.30)$$

Оскільки дії поршнів 1 та 2 на газ протилежні за напрямком і $P_2 \ll P_1$, то сумарна робота:

$$A' = A'_1 - A'_2 = F_1 l_1 - F_2 l_2 = P_1 S l_1 - P_2 S l_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (8.31)$$

На підставі рівнянь (8.28) та (8.29) отримаємо:

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 - P_2 V_2; \quad H_1 = H_2, \quad (8.32)$$

де $H = U + PV$ – ентальпія газу.

Таким чином, за умов дослідів Джоуля-Томсона зберігається не внутрішня енергія газу, а його ентальпія.

Знайдемо зміну температури ΔT для одного моля газу внаслідок дроселювання.

Реальний до розширення газ можна вважати ідеальним після розширення, оскільки $P_2 \ll P_1$ і $V_2 \gg V_1$. Тому можна прийняти, що після розширення стан газу описується рівняннями:

$$U_2 = C_V T_2; \quad P_1 V_{\mu 2} = RT_2 \quad \text{і} \quad H_2 = C_V T_2 + RT_2. \quad (8.33)$$

Стан газу до розширення описується рівняннями:

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_{\mu 1}}; \quad P_1 V_{\mu 1} = \left(\frac{RT_1}{V_{\mu 1} - b} - \frac{a}{V_{\mu 1}^2} \right) V_{\mu 1} \quad (8.34)$$

Надалі знак „ μ ” опустимо для зручності. Ентальпія газу до розширення описується рівнянням:

$$H_1 = C_V T_1 - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} \quad (8.35)$$

Третій доданок зручно записати в такому вигляді:

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1 (V_1 - b)}{V_1 - b} + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} \quad (8.36)$$

На підставі рівнянь (8.32) – (8.36) отримуємо:

$$C_V T_1 - \frac{2a}{V_1} + RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b} = C_V T_2 + RT_2 \quad (8.37)$$

Отже, зміна температури газу внаслідок дроселювання:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right) \quad (8.38)$$

Знак ефекту визначається знаком виразу в дужках. Температура газу не зміниться ($\Delta T = 0$), якщо:

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} = \frac{2a}{V_1} \quad (8.39)$$

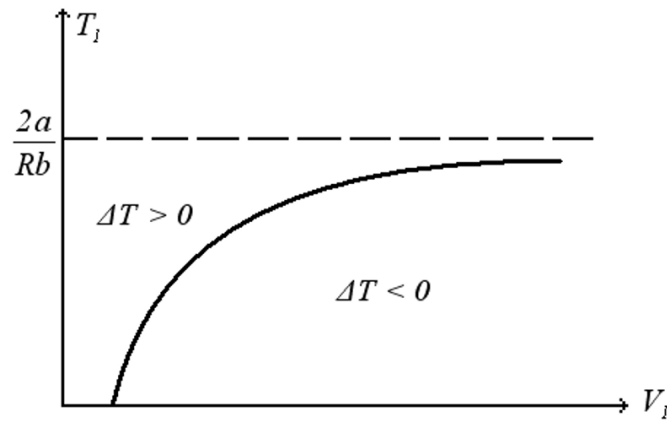


Рис.8.5. Крива інверсії

Такому процесу дроселювання відповідає початкова температура:

$$T_1 = \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1} = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right) \quad (8.40)$$

Якщо $V_1 \rightarrow \infty$, то $T_1 \rightarrow \frac{2a}{Rb}$.

Рівняння (8.40) називають рівнянням інверсії, а його графік (рис. 8.5) – кривою інверсії, оскільки вона поділяє область в координатах $V_1 - T_1$, то на дві: точки, що розташовані над кривою, відповідають початковим умовам, за яких $\Delta T > 0$ (ефект негативний); точки, що розташовані під кривою, визначають T_1 і V_1 , за яких $\Delta T < 0$ (ефект позитивний).

Рівняння (8.38) свідчить про те, що чим нижча температура газу T_1 , тим сильніше охолоджується газ внаслідок дроселювання.

Ефект Джоуля–Томсона зумовлений відхиленням газу від ідеальності. Для ідеального газу $PV = const$ і на підставі рівнянь (8.32) та (8.33) отримаємо:

$C_V T_1 + P_1 V_1 = C_V T_2 + P_2 V_2$, звідки випливає, що $T_1 = T_2$. Отже для ідеального газу ефект Джоуля–Томсона неможливий.

8.7. Досягнення низьких температур

У розділі 8.3 було показано, що зрідження газу шляхом ізотермного зменшення його об'єму можливе лише за умови, що температура газу нижча від критичної. Тому завдання зрідження газів безпосередньо пов'язано з розробкою методів їх суттєвого охолодження, тобто досягнення низьких температур [6]. Розглянемо деякі з цих методів:

1. Відомо, що для підтримання кипіння рідини їй необхідно надавати теплоту. Тому рідини при кипінні здатні охолоджувати тіла, що перебувають з ними у тепловому контакті. Цим явищем скористався швейцарський фізик Р. Пікте для отримання низьких температур. Спочатку газ, критична температура якого нижча від кімнатної (аміак), зріджують шляхом ізотермного стискання. Потім зменшують тиск і рідина закипає. Теплоту, необхідну для підтримки кипіння, надає інший газ, критична температура якого вища від температури кипіння першого але нижча від власної критичної температури. У цьому випадку інший газ охолоджується до рівня, нижчого від його критичної температури. При ізотермному стисканні він може бути зрідженим. Аналогічно роблять надалі, поступово зріджуючи один газ за іншим. Однак у зв'язку з відсутністю газів з необхідними критичними температурами цей метод не дає можливості отримати температуру, нижчу 63 К.

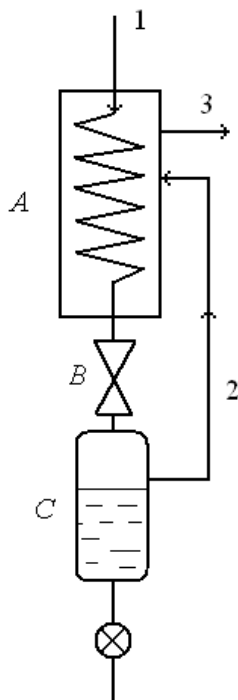


Рис. 8.6

2. Метод Дьюара–Лінде заснований на використанні позитивного ефекту Джоуля–Томсона. Газ, доведений до високого тиску і охолоджений до кімнатної температури, поступає трубопроводом 1 у теплообмінник А (рис. 8.6). У вентилі В газ адіабатно дроселюють до тиску, близького за величиною до атмосферного. При цьому він охолоджується. Якщо зниження температури недостатнє для зрідження газу, то його трубопроводом 2 повертають до теплообмінника А, де він охолоджує нові порції стисненого газу і виштовхується через трубопровід 3. Таким чином, поступово знижується температура газу за вентилем В аж доти, доки він не почне зріджуватися. Зріджений газ накопичується у посудині С.

3. Третій метод заснований на охолодженні газу при виконанні ним корисної роботи розширення в адіабатному процесі. Холодильні машини, що працюють за цим принципом, називають детандерами. За своєю конструкцією вони поділяються на поршневі та турбінні. В перших газ розширюється в циліндрі з рухомим поршнем, в других – в турбіні. Турбодетандери, в розробку яких зробив значний внесок П. Капиця, є найбільш продуктивними, економними та компактними типами холодильних машин.

4. Шляхом інтенсивного випаровування гелію вдалося отримати температуру 0,7 К. На сьогодні існують методи отримання ще більш низьких температур. При низьких температурах суттєво змінюються властивості деяких речовин. Наприклад, гума стає крихкою як скло, а свинець – пружним. Охолоджені в рідкому кисні парафін, яєчна шкарлупа, деякі барвники та інші речовини після опромінення їх ультрафіолетовими променями починають світитися. При температурах в кілька градусів за шкалою Кельвіна питомі опори деяких металів та сплавів стають надзвичайно малими. Це явище дістало назву надпровідності.

Завдання для самоконтролю

1. В чому полягає основна умова ідеалізації газу?
2. Який вигляд має рівняння Ван-дер-Ваальса?
3. Що називають фазою? Які види фазових переходів ви знаєте?
4. Що означає критична точка?
5. Що входить в внутрішню енергію реального газу?
6. В чому полягає ефект Джоуля–Томсона?
7. Які ви знаєте методи зрідження газів та отримання низьких температур?

9. РІДКИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

9.1. Будова та властивості рідини

Всі речовини в природі існують у вигляді газів, рідин або твердих тіл.

У разі досить відчутного стискання газ може бути зрідженим, якщо стискання відбувається за температури, що менша від критичної. У разі подальшого охолодження всі рідини твердіють, і тіла переходять із рідкого стану в твердий.

За своїми властивостями рідини схожі як на гази, так і на тверді тіла - кристали. Наприклад, подібно до газів, рідини набирають форму посудини, в якій вони містяться. З іншого боку, подібно до твердих тіл, рідини майже не

стискаються, тобто мають певний власний об'єм. Вони мають досить велику густину і, як і тверді тіла, здатні опиратись не лише стисканню, а і розтягуванню.

Подвійний характер властивостей рідин зумовлений особливостями руху їх молекул. В газах вони рухаються хаотично і їх розташування неупорядковане. Навпаки, в кристалах частинки коливаються навколо певних положень рівноваги. Ці положення називають вузлами кристалічної решітки [1].

Молекули рідини, подібно до частинок твердого тіла, виконують коливання навколо деяких положень рівноваги. На відміну від твердих тіл ці положення рівноваги кожної молекули непостійні. Через деякий проміжок часу τ вони зміщуються на відстані порядку 10^{-10} м.

Певний час у фізиці та фізичній хімії панувала думка про те, що рідини за своїми властивостями подібні до реальних газів. Це пояснювалося успіхами теорії Ван-дер-Ваальса, що давала можливість пояснити деякі властивості рідини, виходячи з неперервності переходу між газоподібним та рідинним станами речовини.

Рідини можуть без розриву витримувати досить великі розтягуючі зусилля, якщо ці зусилля зводяться до всебічного від'ємного тиску, виключаючи можливість течії рідини (так звані розтягнуті рідини).

Наближення рідин за своїми властивостями до реальних газів в області високих температур та великих питомих об'ємів проявляється, наприклад, у тому, що за підвищення температури зменшується коефіцієнт поверхневого натягу рідин і питома теплота пароутворення, а також зменшується різниця між значеннями густин киплячої рідини та сухої насиченої пари.

Ретельний аналіз деяких властивостей рідин та твердих тіл свідчить, що відмінність між ними не дуже велика. Так, кристалічним тілам притаманна кристалічна плинність, що проявляється у вигляді пластичної деформації.

Рентгеноструктурний аналіз рідин засвідчив, що за температур, близьких до температури кристалізації, розташування частинок в рідинах не буде абсолютно неупорядкованим (як у газах). Є невеликі об'єми підвищеної густини з упорядкованим розташуванням частинок. Такі утворення називають сиботаксичними областями. Їх розміри $r \leq (3..4)d$ (d – ефективний діаметр молекули). Між цими областями розташування молекул неупорядковане, а густина рідини менша. У зв'язку з цим кажуть, що в рідинах існує ближній порядок.

Порядок розташування частинок в кристалах зберігається у всьому об'ємі кристала, тому його називають дальнім. В рідинах, молекули яких мають витягнуту форму або форму плоских куль, спостерігається упорядковане розташування молекул. Їх називають рідкими кристалами.

Чимало фізичних властивостей рідин мало відрізняються від властивостей твердих тіл. Наприклад, під час плавлення твердих тіл відносно збільшення їх об'єму незначне (приблизно 10%). Отже, середні відстані між частинками речовини в процесі плавлення майже не змінюються, а під час випаровування вони збільшуються в десятки разів [2-4].

З огляду на зазначені вище особливості рідин, опрацювання теорії рідкого стану речовини зіткнулося на своєму шляху з великими труднощами, а тому ця теорія ще далека від завершення.

Френкель Я.І. та інші дослідники запропонували так звану діркову теорію рідини. Згідно з цією теорією при плавленні кристала між сиботаксичними групами виникають розриви - дірки. Внаслідок теплового руху дірки зникають в одних місцях, з'являються одночасно в інших, тобто відбувається хаотичний тепловий рух дірок. Ця модель узгоджується з результатами дослідів лише у разі малих тисків і не узгоджується у разі високих. Так, за малих тисків рідини стискаються в 10-15 разів більше, ніж тверді тіла. За високих тисків (що становлять тисячі атмосфер) стисливість рідин і твердих тіл відрізняється мало.

За температур, близьких до температур плавлення, тепловий рух в рідинах в основному зводиться до коливань молекул навколо деяких середніх положень рівноваги, які, на відміну від положень рівноваги в твердих тілах, мають тимчасовий характер. Молекула коливається навколо одного і того самого положення рівноваги на протязі деякого проміжку часу τ . Потім положення її рівноваги „перестрибує” на відстань, що (по порядку величини) дорівнює середній відстані $\langle \delta \rangle$ між сусідніми молекулами:

$$\langle \delta \rangle = \sqrt[3]{\frac{l}{n_0}} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho \cdot N_A}}, \quad (9.1)$$

де n_0 - число молекул в одиниці об'єму, N_A - число Авогадро, ρ - густина рідини, μ - її молярна маса. Наприклад, для води $\langle \delta \rangle \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м.

Середній час $\langle \tau \rangle$ „осілого існування” молекули (середній час між двома послідовними „стрибками”) називають часом релаксації. Цей час таким чином залежить від температури T та енергії активації W , необхідної для „стрибка”:

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \cdot e^{\frac{W}{kT}}, \quad (9.2)$$

де k – стала Больцмана, $\langle \tau \rangle_0$ – середній період коливань молекули навколо положення рівноваги.

За час $\langle \tau \rangle$ молекула переміщується в середньому на відстань $\langle \delta \rangle$. Середня швидкість переміщення молекул:

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \frac{\langle \delta \rangle}{\langle \tau \rangle} = \frac{\langle \delta \rangle}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{W}{kT}} \quad (9.3)$$

У рідинах, як і в газах, за наявності просторової неоднорідності концентрації, температури чи швидкості упорядкованого руху виникають явища переносу - дифузія, теплопровідність та внутрішнє тертя. Ці процеси тісно пов'язані з тепловим рухом молекул рідини і підпорядковуються таким самим законам Фіка, Фур'є та Ньютона, що й відповідні процеси в газах. Специфічні особливості теплового руху в рідинах позначаються лише на величинах коефіцієнтів переносу та їх залежності від параметрів стану [4-6].

Коефіцієнт дифузії в хімічно однорідній рідині можна обчислити за формулою, подібною до формули (7.9) для газів:

$$D = \frac{1}{3} \langle \mathcal{V} \rangle \langle \delta \rangle, \quad (9.4)$$

або враховуючи формулу (9.3):

$$D = \frac{1}{3} \frac{\langle \delta \rangle^2}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (9.5)$$

Коефіцієнт в'язкості (аналог коефіцієнта внутрішнього тертя в газах) залежить від температури рідини:

$$\eta \sim \frac{T}{D} \sim T \cdot e^{\frac{W}{kT}} \quad (9.6)$$

9.2. Енергія в поверхневому шарі рідини. Поверхневий натяг

У рідинах середня відстань між молекулами набагато менша, ніж в газах. Тому сили взаємодії між молекулами в рідинах відіграють суттєву роль. У поверхневому шарі рідини має місце некомпенсованість міжмолекулярних сил: на молекули в цьому шарі з боку внутрішніх молекул діє сила притягіння,

спрямована на об'єм рідини. Тому, згідно з моделлю Ван-дер-Ваальса, поверхневий шар рідини створює значний внутрішній тиск, спрямований в середину об'єму по нормалі до поверхні [3-5].

Енергія всіх молекул рідини складається з кінетичної енергії механічного руху та потенціальної енергії взаємодії між молекулами. В стані теплової рівноваги кінетична енергія всіх молекул в середньому однакова. Дещо інша справа з потенціальною енергією. У разі переходу молекул із внутрішніх шарів на поверхню вони повинні виконати роботу проти некомпенсованих сил. Ця робота витрачається на збільшення потенціальної енергії молекул, котрі перейшли в поверхневий шар. Отже, молекули на поверхні рідини мають більшу потенціальну енергію, ніж молекули всередині об'єму.

У стані стійкої рівноваги система прагне до мінімального запасу потенціальної енергії, а за незмінної температури та об'єму – вільної енергії. Тому тіло в стані рідини, на яке не діють зовнішні сили, прагне набрати такої форми, щоб площа його поверхні була мінімальною. Для рідин ця умова відповідає мінімуму відношення площі поверхні тіла до його об'єму. З математики відомо, що такі тіла мають сферичну форму, наприклад, краплини дощу, краплини суспензованої рідини.

Прагнення рідини зменшити розміри вільної поверхні свідчить про те, що в поверхневому шарі, як у розтягнутій пружній плівці, діють сили натягу. Розглянемо такий дослід. Горизонтальний дротяний каркас ABCD і поділяючу його на дві однакові частини перетинку ab повністю затягнемо плівкою мильної води (рис. 9.1).

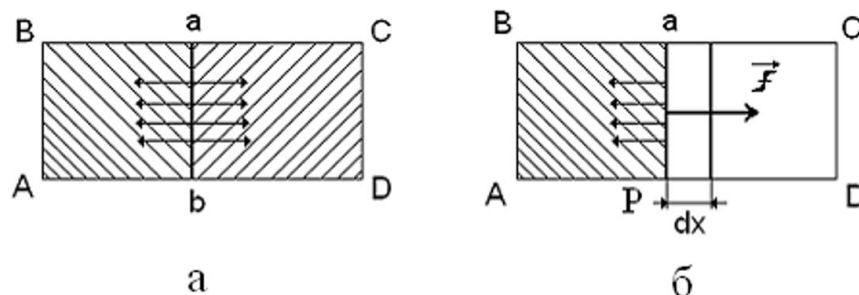


Рис 9.1. Каркас ABCD і поділений на дві однакові частини

Сили, які діють на перетинку з боку лівої та правої частин плівки, взаємно компенсуються, і перетинка нерухома (рис 9.1а). Якщо праву частину плівки відділити від перетинки (рис 9.1б), то під дією лівої частини плівки перетинка почне рухатись вліво. Для компенсації дії плівки до перетинки необхідно

прикласти силу f . Досліди показують, що ця сила пропорційна довжині перетинки:

$$f = 2\alpha l. \quad (9.7)$$

Коефіцієнт пропорційності α називають коефіцієнтом поверхневого натягу рідини. Мильна плівка має дві вільні поверхні, на кожен з яких припадає сила:

$$f = \alpha l \quad (9.8)$$

Із формули (9.8) знаходимо, що коефіцієнт поверхневого натягу рідини кількісно дорівнює силі, що діє на одиницю довжини контуру, який обмежує поверхню рідини. Ця сила зумовлена взаємним притягінням між молекулами в поверхневому шарі. Вона має напрямок по дотичній до поверхні рідини і перпендикулярний до контуру.

Коефіцієнт поверхневого натягу рідини α залежить від хімічної природи речовини, температури та властивостей середовища, з яким контактує речовина.

Знайдемо формулу для обчислення поверхневої енергії. При переміщенні межі плівки ab (рис 9.1б) на відстань dx , зовнішня сила f виконує роботу:

$$\delta A' = f dx = 2\alpha \cdot l dx = \alpha \cdot 2l dx = \alpha \cdot dS \quad (9.9)$$

Тут $dS = 2l dx$ - зміна площі вільної поверхні рідини. Повна робота A' зовнішніх сил у разі зміни площі поверхні плівки від S_1 до S_2 буде дорівнювати:

$$A' = \int_{S_1}^{S_2} \alpha dS \quad (9.10)$$

У разі ізотермічної зміни площі $\alpha = const$ і:

$$A'_{\text{ізоТ}} = \alpha (S_2 - S_1). \quad (9.11)$$

Ця робота витрачається на зміну поверхневої енергії рідини ΔF , яку позначимо як ΔU :

$$A'_{\text{ізоТ}} = \Delta U = U_2 - U_1 = \alpha (S_2 - S_1) \quad (9.12)$$

На підставі формул (9.11) та (9.12) знаходимо, що енергія поверхневого натягу рідини:

$$U = \alpha S. \quad (9.13)$$

Таким чином, коефіцієнт поверхневого натягу кількісно дорівнює вільній енергії поверхневого шару, площа якого дорівнює одиниці.

9.3. Адсорбція в поверхневому шарі

Розчинення в рідині різних добавок призводить до зміни поверхневого натягу. Це особливо відчутно в тих випадках, коли сили взаємодії між молекулами

розчиненої речовини і розчинника суттєво відрізняються від сил взаємодії між молекулами розчинника. Якщо останні більші від попередніх, то молекули розчиненої речовини, слабо взаємодіючи з молекулами розчинника, „виштовхуються” останніми в поверхневий шар. Концентрація молекул розчиненої речовини в поверхневому шарі буде більше від їх концентрації в об'ємі розчину [3-6].

Речовини, що накопичуються в поверхневому шарі у разі розчинення їх у рідині, називають поверхнево-активними речовинами, а явище підвищеної концентрації молекул цих речовин в поверхневому шарі розчинника - адсорбцією. Адсорбція молекул газу або рідини може відбуватись також і на поверхні твердого тіла у разі його контакту з газом чи рідиною (наприклад, на поверхні активованого вугілля). Поверхнево-активними речовинами відносно води є різні неорганічні речовини, жирні кислоти, їх солі, спирти, ефіри та ін. Поверхнево-активні речовини майже повністю концентруються в поверхневому шарі розчинника, спричиняючи зменшення поверхневого натягу речовини та збільшення її в'язкості. Збільшення в'язкості викликає збільшення міцності плівки. Цим пояснюється стійкість мильної піни.

Якщо сили взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинника більші сил взаємодії між молекулами розчинника (розчин цукру у воді), то спостерігається зворотне явище - концентрація молекул розчиненої речовини в поверхневому шарі виявляється меншою, ніж у самому об'ємі розчину. Це явище називають негативною адсорбцією.

Поверхнево-активні речовини широко використовуються в техніці різання металів, буріння гірських порід, флотаційних процесів тощо. Накопичуючись на поверхні металу чи гірської породи, молекули поверхнево-активних речовин проникають всередину мікротріщин, сприяючи їх подальшому поширенню в глиб тіла. Тому руйнування твердого тіла за наявності адсорбції відбувається за умови докладання менших зовнішніх зусиль.

9.4. Поверхневі явища в рідинах

Досліди показують, що вільна поверхня рідини біля стінок посудини викривлена (рис. 9.2). Викривлену вільну поверхню рідини називають меніском. Для характеристики меніска вводять поняття крайового кута змочування θ між змоченою поверхнею стінки та меніском в точках їх перетину.

Якщо $\theta < 90^\circ$ (рис 9.2а), то кажуть, що рідина змочує стінки, якщо $\theta > 90^\circ$ (рис.9.2б), то кажуть, що рідина не змочує стінки.

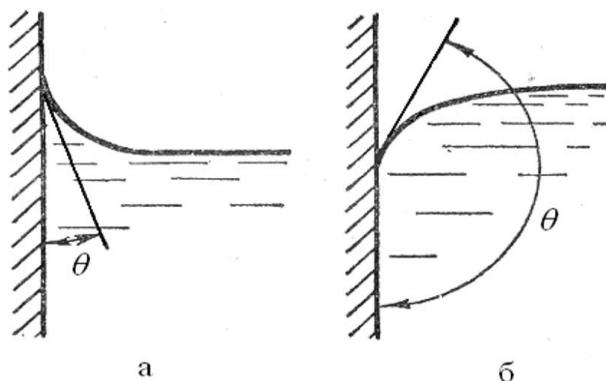


Рис 9.2. Поверхня рідини біля стінок посудини.

Викривлення поверхні рідини і поява меніска зумовлені тим, що молекули рідини, що містяться поблизу стінки посудини чи іншого твердого тіла, взаємодіють не тільки між собою, а також з молекулами твердого тіла. Розглянемо довільно вибрану молекулу A (рис 9.3). Її сфера молекулярної дії показана на рисунку пунктиром. Позначимо через $\vec{F}_1$ сумарну силу притягання молекули A всіма іншими молекулами рідини, а через $\vec{F}_2$ – силу притягання її частинками стінки. Зрозуміло, що сила $\vec{F}_2$ спрямована перпендикулярно до стінки. Напрямок сили $\vec{F}_1$ залежить від форми меніска і положення молекули A відносно стінки.

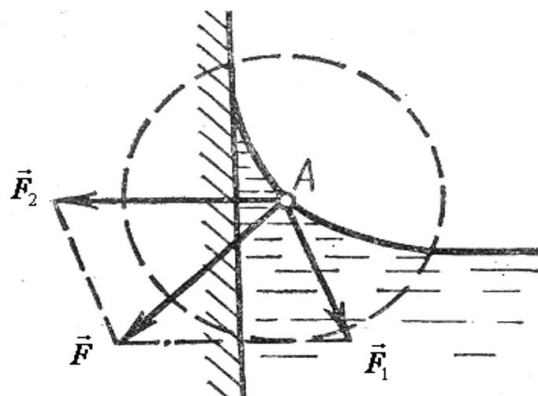


Рис 9.3. Довільно вибрана молекула.

Сила тяжіння, що діє на молекулу, надзвичайно мала порівняно з силами $\vec{F}_1$ та $\vec{F}_2$. Тому можна вважати, що сумарна сила $\vec{F}$, що діє на молекулу A , дорівнює сумі сил $\vec{F}_1$ та $\vec{F}_2$. Молекула буде перебувати в стані рівноваги лише за умови, що сила $\vec{F}$ спрямована перпендикулярно до поверхні рідини. Напрямок сили $\vec{F}$ залежить від напрямку сили $\vec{F}_1$ та співвідношення між модулями сил $\vec{F}_1$ та $\vec{F}_2$.

Можливі такі три випадки (рис 9.4):

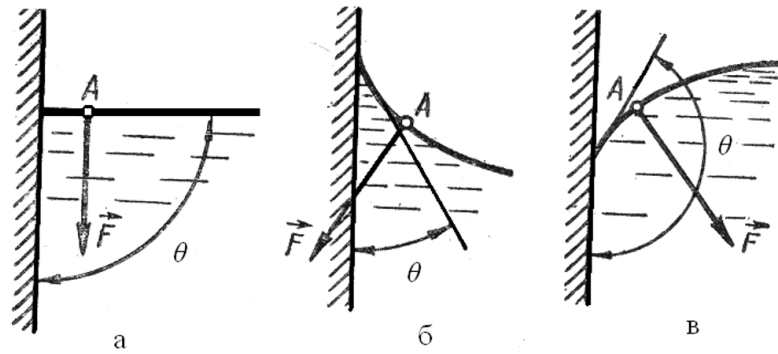


Рис 9.4. Три можливих випадків рівноваги молекули рідини

а) Сила $\vec{F}$ паралельна до поверхні стінки та $\theta = 90^\circ$ (рис 9.4а);

б) Сила $\vec{F}$ спрямована в бік стінки, тобто сили притягіння молекули A частинками стінки переважають сили її притягіння молекулами рідини. У цьому випадку меніск рідини увігнутий та $\theta < 90^\circ$, тобто рідина змочує стінку (рис 9.4б);

в) Сила $\vec{F}$ спрямована в бік рідини, тобто сили притягіння молекули A молекулами рідини переважають сили її притягіння частинками стінки. В цьому випадку меніск опуклий та $\theta > 90^\circ$, так що рідина не змочує стінку (рис 9.4в).

Розглянемо краплю рідини на поверхні твердого тіла в оточенні газу (рис. 9.5).

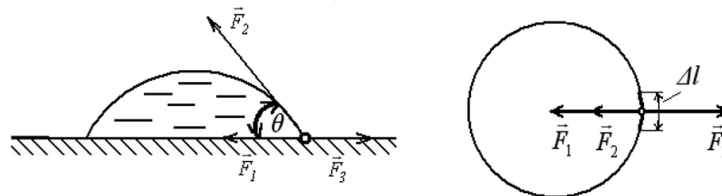


Рис 9.5. Крапля рідини на поверхні твердого тіла

На довільно вибрану ділянку Δl лінії дотику між трьома середовищами діють три сили поверхневого натягу, величини яких:

$F = \alpha_{p.m.}\Delta l$, $F_2 = \alpha_{p.g.}\Delta l$, $F_3 = \alpha_{m.g.}\Delta l$. Тут $\alpha_{p.m.}$, $\alpha_{p.g.}$ та $\alpha_{m.g.}$ - коефіцієнти поверхневого натягу при взаємодії рідини з твердим тілом, рідини з газом та твердого тіла з газом. Межа розподілу буде у стані рівноваги, якщо

$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 = 0$. У проєкціях на горизонтальний напрямок (напрямок можливого переміщення межі розподілу фаз) отримаємо: $F_1 + F_2 \cos \theta = F_3$. Очевидно, що:

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{m.g.} - \alpha_{p.m.}}{\alpha_{p.g.}} \quad (9.14)$$

Аналіз формули (9.14) дає змогу зробити такі висновки:

1) Якщо $\alpha_{m.г.} > (\alpha_{p.г.} - \alpha_{p.m.})$, то $\theta < \frac{\pi}{2}$, крапля розпливається, рідина змочує тверду поверхню.

2) Якщо $\alpha_{p.m.} > (\alpha_{p.г.} - \alpha_{m.г.})$, то $\theta > \frac{\pi}{2}$, поверхня контакту прагне до стиснення в точку, рідина не змочує поверхню твердого тіла.

9.5. Викривлена поверхня. Капілярний ефект

Внаслідок дії сил поверхневого натягу викривлений поверхневий шар чинить на рідину тиск ΔP , в додаток до зовнішнього тиску P [3-6].

Знайдемо формулу для обчислення тиску ΔP для найпростішого випадку, коли меніск має форму циліндричної поверхні з постійним радіусом кривизни R . Розглянемо нескінченно малий елемент поверхневого шару $ABCD$ (рис 9.6а). Тут показані сили, що діють на елемент $ABCD$ з боку всієї іншої частини поверхневого шару. При цьому $dF_2 = dF_4 = \alpha dl$ і $dF_1 = dF_3 = \alpha R d\varphi$. Очевидно, що рівнодійна сил $d\vec{F}_1$ і $d\vec{F}_3$ дорівнює нулю. Сила $d\vec{F}_2$ спрямована перпендикулярно до площини, охопленої контуром $AOO'B$, сила $d\vec{F}_4$ - перпендикулярно до площини, охопленої контуром $DOO'C$.

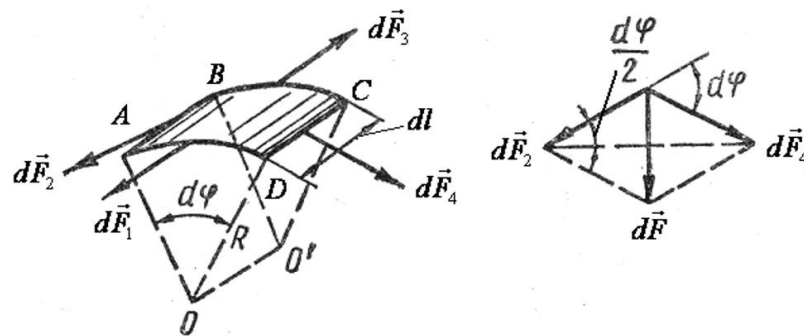


Рис 9.6. Тиск під викривленою поверхнею

Очевидно, що кут між цими силами дорівнює $(\pi - d\varphi)$, а їх рівнодійна $d\vec{F} = d\vec{F}_2 + d\vec{F}_4$. З рис 9.6б видно, що:

$$dF = 2dF_2 \sin\left(\frac{d\varphi}{2}\right) = 2\alpha dl \sin\left(\frac{d\varphi}{2}\right)$$

Оскільки за малих кутів $\sin\left(\frac{d\varphi}{2}\right) = \left(\frac{d\varphi}{2}\right)$, то:

$$dF = \alpha dl d\varphi = \frac{\alpha}{R} dl R d\varphi = \frac{\alpha}{R} dS, \quad (9.15)$$

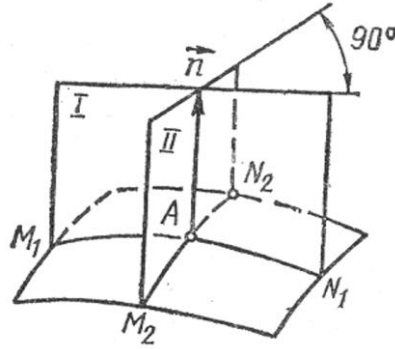


Рис 9.7. Додатковий тиск на рідину поверхневого шару довільної форми
де $dS = dl R d\varphi$ - площа поверхні $ABCD$. Ця сила спрямована до осі кривизни OO' . Вона і спричиняє появу додаткового тиску ΔP :

$$\Delta P = \frac{dF}{dS} = \frac{\alpha}{R} \quad (9.16)$$

П. Лаплас довів, що додатковий тиск на рідину поверхневого шару довільної форми:

$$\Delta P = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (9.17)$$

де R_1 та R_2 – радіуси кривизни двох взаємоперпендикулярних перерізів M_1N_1 та M_2N_2 поверхні у вибраній точці A (рис 9.7).

У формулі (9.17) радіус кривизни R_1 та R_2 вважаються позитивними, якщо центр кривизни розташований у рідині. У протилежному разі радіус кривизни перерізу вважається негативним. Отже, додатковий тиск $\Delta P > 0$, якщо меніск опуклий, і $\Delta P < 0$, якщо меніск ввігнутий.

Формула (9.16) є окремим випадком формули (9.17), оскільки $R_1 = R$, а $R_2 = \infty$

У випадку плоскої поверхні $R_1 = R_2 = \infty$, і додатковий тиск $\Delta P = 0$.

У випадку сферичної поверхні $R_1 = R_2 = R$, і

$$\Delta P = \frac{2\alpha}{R} \quad (9.18)$$

Такий надлишковий тиск всередині бульбашки газу радіуса R , що міститься у рідині біля її поверхні. Надлишковий тиск всередині мильної бульбашки такого самого радіуса вдвічі більший, оскільки він утворюється двома поверхневими шарами тонкої сферичної мильної плівки:

$$\Delta P = \frac{4\alpha}{R} \quad (9.19)$$

Рівень рідини у вузьких посудинах (капілярах) відрізняється від рівня рідини в сполученій з ними широкій посудині. Рівень рідини в капілярі нижчий, ніж в посудині (рис 9.8а), якщо рідина не змочує стінок капіляра. Він вищий, ніж у посудині, якщо рідина змочує стінки капіляра (рис 9.8б). Ці явища зумовлені великою кривизною меніска рідини в капілярі, а отже, значною величиною надлишкового тиску [1-4]. Їх називають капілярними.

У широкій посудині поверхня рідини практично плоска, і додатковий тиск дорівнює нулю. Тому різниця між рівнями рідини в капілярі і широкій посудині залежить тільки від тиску ΔP_K . Сума тиску ΔP_K і гідростатичного тиску стовпчика рідини висотою h повинна дорівнювати нулю:

$$\Delta P_K + \rho g h = 0,$$

де ρ – густина рідини.

Таким чином, висота стовпчика рідини в капілярах:

$$h = \frac{\Delta P_K}{\rho g}.$$

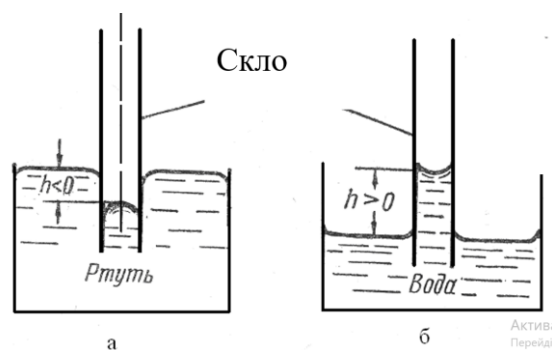


Рис 9.8. Рівень рідини у капілярах

Якщо капіляр являє собою круглу циліндричну трубку з радіусом каналу r , то меніск має сферичну форму. Як видно з рис 9.9, радіус меніска:

$$R = \frac{r}{\cos(180^\circ - \theta)} = -\frac{r}{\cos\theta}$$

Додатковий тиск ΔP_K і висота h підйому рідини в круглому капілярі відповідно дорівнюють:

$$\Delta P_K = \frac{2\alpha}{R} = -\frac{2\alpha \cos\theta}{r},$$

$$h = \frac{2\alpha \cos\theta}{r\rho g}$$

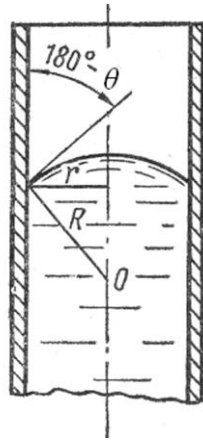


Рис 9.9. Радіус меніска рідини в капілярі

Якщо капіляр має форму вузької щілини з постійною шириною δ , то меніск має циліндричну форму з радіусом:

$$R = -\frac{\delta}{2 \cos \theta}$$

Відповідно:

$$\Delta P_K = \frac{\alpha}{R} = -\frac{2\alpha \cos \theta}{\delta},$$

$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\delta \rho g}$$

Капілярні явища відіграють важливу роль в природі і техніці. Наприклад, обмін вологою в ґрунті відбувається за рахунок підняття води тоненькими капілярами. Під час переорювання ґрунту капіляри порушуються, що сприяє збереженню вологи у ґрунті [4-6].

На явищі змочування рідиною одних твердих речовин і незмочування інших засновано флотаційний метод збагачення руди. Принцип флотації полягає в такому. Подрібнену руду, котра складається з частинок руди і некорисних домішок (“пустої” породи) змішують з рідиною, що змочує лише частинки “пустої” породи. Через цю суміш пропускають повітря. Бульбашки повітря “прилипають” до незмочених рідиною частинок руди і підіймають їх на поверхню. Частинки “пустої” породи, до яких не прилипають бульбашки повітря, поступово осідають на дно.

Захист металевих поверхонь від корозії за допомогою масляних плівок заснований на незмочуванні водою жирних поверхонь.

Існує ряд експериментальних методів визначення коефіцієнта поверхневого натягу. З одним із них - методом Стокса - студенти ознайомлюються на лабораторних заняттях.

Завдання для самоконтролю

1. Які властивості та будова рідини?
2. Що є причиною виникнення поверхневого натягу рідини?
3. Які причини повного змочування і повного незмочування рідиною стінок поверхні?
4. Чому дорівнює додатковий тиск під викривленої поверхні рідини?
5. Чому дорівнює додатковий тиск і висота підйому рідини в круглому капілярі?

10. КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

10.1. Властивості кристалічного стану

Більшість твердих тіл в природі мають кристалічну будову. Майже всі мінерали і всі метали в твердому стані - кристали.

Характерною особливістю кристалічного стану є анізотропія - неоднаковість тих чи інших фізичних властивостей (механічних, теплових, електричних, оптичних – наприклад, коефіцієнт пружності, діелектрична проникність, магнітна проникність, показник заломлення тощо) в одному і тому самому тілі в різних напрямках [2-4].

Тіла, властивості яких однакові в усіх напрямках, називають ізотропними. Ізотропними є гази, майже всі рідини (за винятком рідких кристалів), а також аморфні тверді тіла, котрі являють собою переохолоджені рідини з високою густиною (наприклад, скло).

Анізотропія кристалів зумовлена упорядкованим розташуванням частинок (атомів, молекул, іонів), з яких побудовані кристали. Упорядковане розташування частинок зумовлює зовнішній вигляд кристала. Кристалічні тіла обмежені плоскими гранями, котрі перетинаються під деякими, окремими для кожного виду кристала, кутами.

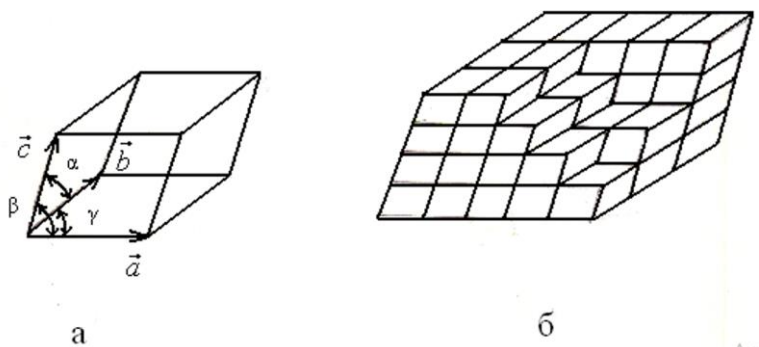


Рис 10.1. Елементарна комірка

Правильність зовнішньої форми і анізотропія кристалів здебільшого не проявляється тому, що кристалічні тіла зустрічаються, як правило, у вигляді полікристалів – сукупності дрібних зерен-кристаликів, що виникли з великої кількості центрів кристалізації. Звичайні розміри таких зерен 10^{-6} - 10^{-7} м, форма їх неправильна. Межі між ними відрізняються від самого зерна за складом і структурою. Зерна в полікристалі орієнтовані неупорядковано. Полікристалами є природні камені та метали. Обережним вирощуванням можна отримати великі однорідні поодинокі кристали типової форми - монокристали.

Просторове розміщення структурних частинок кристала описується тривіальною періодичною функцією. Опису внутрішньої структури кристала допомагає формальна побудова (модель), яку називають просторовою решіткою. Просторова решітка - це нескінченна сукупність точок, розміщених у просторі так, що біля кожної точки сусідні точки розташовані таким самим чином. Виходячи з однієї точки, за допомогою трьох векторів $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ можна знайти положення будь-якої іншої точки. Числові значення довжин векторів $|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}|$ називають періодами трансляції (ідентичності).

Для опису кристалічної будови необхідно знати не тільки тип решітки, а й спосіб розміщення складових частинок кристала. Це можна зробити, визначивши елементарну комірку і розміщення частинок у ній. Елементарна комірка – найменша просторова частка кристала з максимально високою симетрією. Здебільшого це паралелепіпед, побудований на векторах трансляції $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Цей паралелепіпед окрім ребер a, b, c характеризується кутами α, β, γ між ребрами (рис.10.1а). Величини a, b, c і α, β, γ однозначно визначають елементарну комірку і називаються її параметрами. Трансляцією комірки можна потім описати всю структуру кристала (рис.10.1б).

10.2. Види симетрії кристалічної решітки

Кристалічна решітка може мати різні види симетрії. Симетрія кристалічної решітки (і елементарної комірки) задається всіма можливими збігами у випадку заданого розташування вузлів.

Будь-яка решітка перш за все має трансляційну симетрію, тобто співпадає сама з собою при переміщенні (трансляції) на величину періоду ідентичності [1-3].

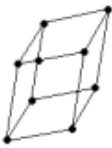
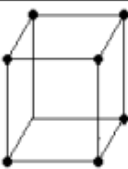
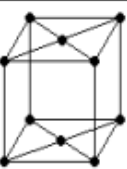
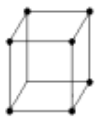
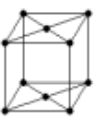
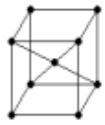
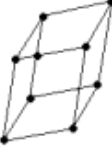
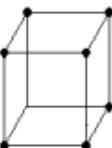
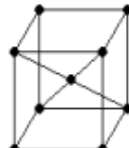
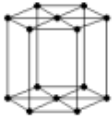
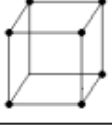
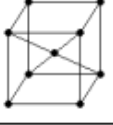
Іншими видами симетрії є прості осі симетрії та площини симетрії. Якщо решітка співпадає сама з собою при обертанні навколо деякої осі на кут $\frac{2\pi}{n}$ (тобто за один повний оберт навколо осі, решітка співпадає сама з собою n разів), то таку вісь називають віссю n -го порядку. Досвід свідчить, що можливі осі лише 1-го, 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків.

Площини симетрії - це площини, у разі віддзеркалювання від яких, решітка співпадає сама з собою.

Складнішими елементами симетрії є дзеркально-поворотні осі, гвинтові осі, площини дзеркального ковзання, центри симетрії. Кристалічна решітка, як правило, може мати кілька видів симетрії. Однак виявляється що можливою є не яка завгодно сукупність елементів симетрії. Як свідчать дослідження російського вченого Федорова Є.Є., можливі 230 комбінаційних елементів симетрії. Їх називають просторовими групами. Реальні кристали мають 32 групи симетрії - 32 класи.

Французький кристалограф Браве О.А. довів, що за формою елементарної комірки всі природні кристали поділяються на сім кристалографічних систем (сингоній) (рис 10.2) [3-5].

Таблиця 2. Порядок зростання симетрії кристалографічних систем

Сингонії	Характерні елементи симетрії	Тип решітки			
		Примітивна	Базоцентована	Об'ємно-центована	Гране-центована
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Немає осей і площин				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	Одна вісь 2 або $\bar{2}$ і площина				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Більше однієї осі 2 або $\bar{2}$ і площина				
Тригональна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Вісь 3 або $\bar{3}$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Вісь 4 або $\bar{4}$				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Вісь 6 або $\bar{6}$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Чотири осі 3				

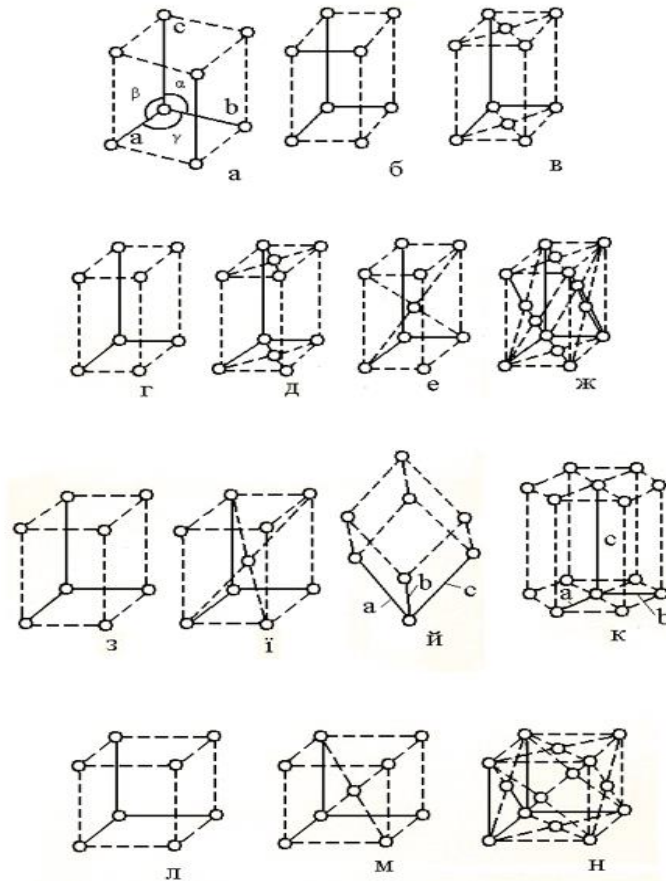


Рис 10.2. Решітки Браве

За порядком зростання симетрії кристалографічні системи чергуються таким чином (табл. 2):

1. Триклинна система. Для неї характерним є те, що $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. Елементарна комірка має форму косокутного паралелепіпеда.
2. Моноклинна система. Два кути – прямі, третій – не прямий. Отже, $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$. Елементарна комірка має форму прямої призми, основа якої – паралелограм (тобто форму прямого паралелепіпеда).
3. Ромбічна система. Всі ребра – різні, всі кути прямі: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Елементарна комірка має форму прямокутного паралелепіпеда.
4. Тетрагональна система. Двоє ребер - однакові, всі кути прямі: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Елементарна комірка має форму прямої призми з квадратною основою.
5. Тригональна (ромбоєдрична) система. Всі ребра – однакові, всі кути також однакові, але не прямі: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Елементарна комірка має форму куба, деформованого стисканням або розтягуванням уздовж діагоналі.

6. Гексагональна система. Ребра і кути між ними задовольняють умову: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Якщо скласти до купи три елементарні комірки, то утвориться правильна шестигранна призма.

7. Кубічна система. Всі ребра – однакові, всі кути – прямі: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Елементарна комірка має форму куба.

Таким чином, просторова решітка певного кристала складається з однакових паралелепіпедів (комірок). Усього існує 14 видів таких решіток, на підставі яких в першому наближенні можна описати структуру будь-якого кристала.

Решітки Браве поділяються на чотири типи (рис 10.2):

1. Примітивний – вузли розташовані тільки на вершинах паралелепіпеда.
2. Базоцентрований – є ще по одному вузлу в центрах двох протилежних граней.
3. Об'ємноцентрований – до примітивного додається ще один вузол в центрі комірки.
4. Гранецентрований – крім вершин паралелепіпеда є ще по одному вузлу в центрі кожної грані.

Решітки Браве розподіляються за сингоніями таким чином (рис.10.2): триклинна – 1: примітивна (а); моноклинних – 2: примітивна (б) та базоцентрована (в); ромбічних – 4: примітивна (г), базоцентрована (д), об'ємноцентрована (е) та гранецентрована (ж); тетрагональних – 2: примітивна (з) та об'ємноцентрована (і); тригональна (ромбоєдрична) – 1: примітивна (й) гексагональна – 1 (к); кубічних – 3: примітивна (л), об'ємноцентрована (м) та гранецентрована (н). Всього – 14. Будь-яку реальну решітку можна розглядати як сукупність втиснутих одна в одну решіток Браве. На кожную комірку такої решітки припадає по одному вузлу від кожної складової решітки.

10.3. Типи кристалічних решіток

Залежно від природи частинок, які містяться у вузлах кристалічної решітки та від характеру сил взаємодії між частинками розрізняють чотири типи кристалів: іонні, атомні, металеві, молекулярні [3-6].

1. Іонні кристали. У вузлах кристалічної решітки містяться іони різних знаків. Сили взаємодії між ними здебільшого електростатичні (кулонівські). Зв'язок, зумовлений електростатичними силами притягіння між різнойменно зарядженими іонами, називають гетерополярним (або іонним). Типовим

прикладом іонної решітки може бути решітка кам'яної солі (NaCl). Це решітка кубічної сингонії, в якій іони натрію та хлору чергуються між собою в кожному з напрямків $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

2. Атомарні кристали. У вузлах кристалічної решітки містяться нейтральні атоми. Зв'язок між нейтральними атомами в кристалі (а також у молекулі) називають гомеополярним (або ковалентним). Сили взаємодії у випадках гомеополярного зв'язку носять також електричний (але не кулонівський) характер. Фізичну суть таких сил розкриває лише квантова механіка.

Гомеополярний зв'язок здійснюється електронними парами. Це означає, що в здійсненні зв'язку між двома атомами беруть участь по одному електрону від кожного атома. З цієї причини гомеополярний зв'язок є напрямленим. У випадках гетерополярного зв'язку дія спрямована на той атом, з яким у даного атома є спільна електронна пара. Гомеополярний зв'язок може забезпечуватися лише валентними електронами. Тому число сусідніх атомів, з якими взаємодіє певний атом, дорівнює його валентності.

Типовими прикладами атомарних кристалів можуть бути алмаз та графіт. Ці дві речовини тотожні за хімічною природою (вони складаються з атомів вуглецю), але відрізняються кристалічною структурою.

3. Металеві кристали. У всіх вузлах кристалічних решіток розташовані позитивні йони металу (атомні залишки). Між ними неупорядковано, подібно молекулам газу, рухаються “вільні” електрони, відщеплені від атомів під час утворення кристала. Отже, монокристал металу являє собою регулярну просторову решітку з додатніх атомних залишків, яка занурена у “хмарку” від'ємних “вільних” електронів – електронів провідності. Остання не дає силам відштовхування зруйнувати каркас із додатніх частинок. Вона також є носієм таких специфічних властивостей металів, як електро- і теплопровідність, блиск, відбиття електромагнітних хвиль, ковкість тощо. Наявністю великої кількості електронів провідності в металах пояснюється ненапрявленість металічних зв'язків у металах.

З іншого боку ці електрони утримуються іонами в межах кристалічної решітки і не можуть її залишити.

Більшість металів мають решітки одного з трьох типів: кубічну об'ємноцентровану, кубічну гранецентровану і так звану повну гексагональну. Останні дві мають найщільнішу упаковку куль.

Зв'язок між вільними електронами і атомними залишками називають металічним.

4. Молекулярні кристали. У вузлах кристалічної решітки містяться певним чином орієнтовані молекули. Сили зв'язку між молекулами в кристалі мають таку саму природу, що і сили притягіння між молекулами, котрі призводять до відхилення газів від ідеальності. З цієї причини їх називають ван-дер-ваальсівськими силами. Молекулярні решітки утворюють такі речовини, як звичайний лід (H_2O), тверда вуглекислота (CO_2), кисень (O_2), водень (H_2), азот (N_2) у твердому стані та інші.

10.4. Структура реальних кристалів. Дефекти

На практиці кристалічна структура реальних кристалів відрізняється від ідеальної наявністю дефектів. Дефекти в кристалах – це порушення ідеальної кристалічної решітки [2-6]. Вони складають незначну частину об'єму кристала, але суттєво впливають на його фізичні властивості, оскільки викликають пружні викривлення структури, що в свою чергу, зумовлює виникнення внутрішньої напруги в кристалі.

Дефекти поділяються на три типи: точкові, одновимірні та об'ємні. Точкові дефекти, в свою чергу, поділяються на енергетичні, електронні та атомні. Енергетичні та електронні дефекти є предметом дослідження квантової теорії і тут не розглядаються.

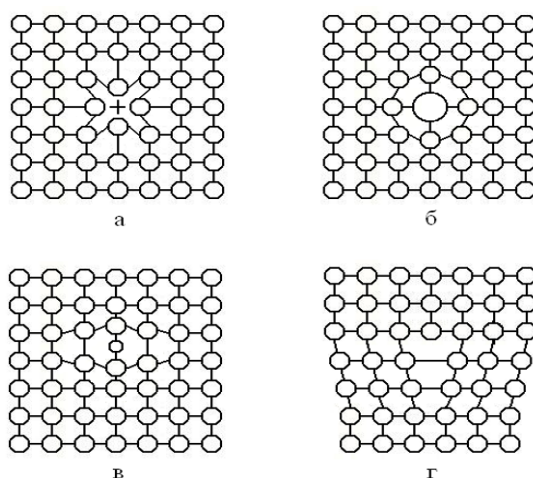


Рис 10.3. Атомні дефекти

Атомними дефектами здебільшого бувають:

1. Вакансії – відсутність частини атомів або іонів у вузлах ідеальної кристалічної решітки (рис. 10.3а).
2. Домішки – заміщення частини атомів чи іонів основної речовини атомами або іонами іншої природи (рис. 10.3б).
3. Дефекти втілення – інородні атоми або йони розташовуються між вузлами кристалічної решітки (рис. 10.3в).
4. Дефекти зміщення – неправильні розташування атомів або іонів у решітці.
5. Порушення стехіометричних пропорцій між атомами складних речовин.

Одновимірні (лінійні) дефекти – це так звані дислокації. В реальних кристалах деякі атомні площини можуть обриватися. Краї таких обірваних (зайвих) площин утворюють так звані крайові дислокації (рис 10.3г). Існують також гвинтові дислокації, пов'язані із закручуванням атомних площин у вигляді гвинтових східців, а також більш складні типи дислокацій. Іноді лінійні дислокації утворюються шляхом збільшення концентрації точкових дефектів, розташованих ланцюжком.

Двовимірні дефекти – це межі між ділянками кристала, повернутими на різні незначні кути одна відносно одної; дефекти розташування атомів у кристалі; межі електричних і магнітних моментів; антифазні межі у сплавах; межі між монокристалами у полікристалі.

Об'ємні дефекти. До них належать: скупчення вакансій, внаслідок чого утворюються пори та канали; частинки, що осідають на різних дефектах (декоруючі), наприклад, бульбашки газів, бульбашки маточного розчину; скупчення домішок у вигляді секторів та зон росту кристала.

Завдання для самоконтролю

1. В чому полягають особливості кристалічного стану?
2. На які сім кристалографічних сингоній, за формою елементарної комірки, Браве О.А. поділив всі природні кристали?
3. Фізичні типи кристалів в чому їх особливості?
4. На які типи поділяються дефекти в кристалах які їх особливості?

ВСТУП ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ

Лабораторні роботи призначені для опанування освітньої компоненти «Молекулярна фізика» за спеціальністю А4 Середня освіта (А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія)), освітньо-професійна програма «STEM-навчання» та для використання студентами денної та безвідривної форми навчання всіх спеціальностей УДУНТу під час вивчення розділу молекулярна фізика та термодинаміка при опануванні освітньої компоненти «Фізика». В тексті наведено опис лабораторних робіт, що виконуються студентами всіх спеціальностей на кафедрі фізики та прикладної математики УДУНТу. У них міститься необхідна інформація щодо підготовки, виконання та звітності про лабораторну роботу [7-9].

У кожній лабораторній роботі подається короткий виклад понять, законів, явищ та фізичної основи використаного методу, описані експериментальні установки та методики вимірювань, наведені завдання, контрольні запитання. Виконання вказаних лабораторних робіт має сприяти більш глибокому розумінню фізичних явищ.

Особлива увага надається безпосереднім вимірюванням та обробці результатів. Щоб правильно оцінити їх надійність і точність, необхідно мати чітке уявлення про розмірність досліджуваної величини, знати правила користування основними обчислювальними і вимірювальними приладами, а також основи теорії похибок [7, 8].

Вимоги з охорони праці під час виконання лабораторних робіт

1. До виконання лабораторної роботи допускаються студенти, що вивчили та засвоїли правила поведінки в лабораторії, знають методику проведення лабораторних робіт, пройшли відповідний інструктаж.
2. Для виконання робіт використовують тільки придатні для роботи прилади та інструменти. Перед виконанням роботи керівник повинен особисто перевірити справність приладів і дати дозвіл на виконання роботи.
3. Забороняється вмикати або вимикати джерела електричної та світлової енергії без дозволу керівника робіт.
4. Про усі недоліки в роботі приладів та обладнання студент повинен негайно повідомити викладача.

5. Якщо виявляється несправність приладу або ненормальний режим діючої установки, то її варто негайно відключити від джерела живлення і повідомити про те, що трапилося, викладачу.

6. Перед закінченням роботи послідовно вимкнути всі споживачі електроенергії. Візуально перевірити справність стенду, установки.

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА

Лабораторна робота № 6-1

ВИЗНАЧЕННЯ УНІВЕРСАЛЬНОЇ ГАЗОВОЇ СТАЛОЇ

Мета роботи: визначення універсальної газової сталої методом відкачки.

Прилади та приладдя: експериментальна установка ФПТ1-12: ваги, вакуумметр.

Теоретичні відомості

Універсальна газова стала, яка виражена в одиницях системи СІ, чисельно дорівнює роботі ізобаричного розширення одного кілограм-моля ідеального газу при нагріванні його на один градус. В цьому полягає фізичний зміст універсальної газової сталої.

Універсальну газову сталу можна визначити із рівняння стану ідеального газу або рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (1)$$

де P - тиск, V - об'єм, T - температура, m - маса газу, μ - молярна маса газу, R - універсальна газова стала $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$.

Із цього рівняння можна отримати формулу для універсальної газової сталої

$$R = \frac{\mu}{m} \frac{PV}{T}. \quad (2)$$

Якщо вимірювання параметрів стану: тиску, об'єму і температури газу, які входять в формулу (2), не викликає практичних труднощів, то визначення маси газу виконати практично неможливо, лише з колбою, в якій він знаходиться.

Тому для визначення R необхідно виключити масу посудини. Це можливо зробити, розглянувши рівняння газу для двох станів, де об'єм і температура залишаються сталими, а змінюються тиск та маса газу.

Нехай у колбі об'ємом V знаходиться газ масою m_1 , тиск якого P_1 і температура T . Рівняння стану для цього газу має вигляд

$$P_1 V = \frac{m_1}{\mu} RT. \quad (3)$$

Відкачаємо частину газу з колби, не змінюючи його температури. Після відкачки маса і тиск газу в колбі зменшились. Позначимо їх m_2 і P_2 відповідно і запишемо рівняння стану

$$P_2 V = \frac{m_2}{\mu} RT. \quad (4)$$

З рівнянь (3) і (4) отримуємо:

$$R = \frac{P_1 - P_2}{m_1 - m_2} \frac{\mu V}{T}. \quad (5)$$

Отримана формула дає змогу визначити R при відомих значеннях зміни маси газу та зміни тиску при фіксованих значеннях температури і об'єму газу.

В цій роботі досліджуваним газом є повітря, яке є сумішшю азоту, кисню, аргону, вуглекислоти, водню та інших газів [8, 9].. Відомо, що молярна маса повітря дорівнює $0,029 \text{ кг/моль}$.

Експериментальна установка

Для визначення універсальної газової сталої призначена експериментальна установка ФПТ1-12, загальний вигляд якої зображений на рис.1.

Робочим елементом установки є скляна колба 8, яка з'єднана із стрілочним вакуумметром 2, покази якого P відповідають різниці між атмосферним тиском в лабораторії P_0 і тиском газу в колбі P_K . Колба має відросток з краном, який за допомогою резинової трубки з'єднаний з входним патрубком 5 компресора 6. Колба встановлена на тарілці електронних ваг 1. Об'єм колби 1 л .

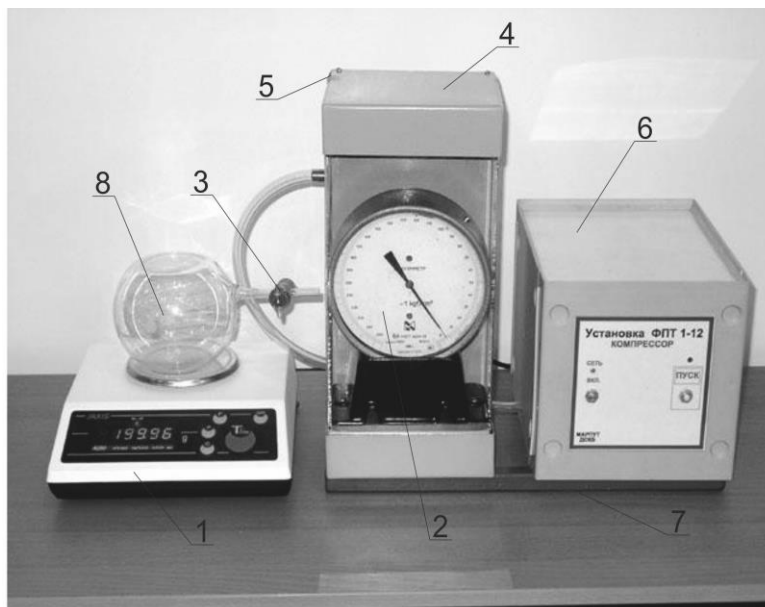


Рис.1. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ1-12:

1 – ваги; 2 – вакуумметр; 3 – вакуумний кран; 4 – вимірювальний блок; 5 – вхідний патрубок компресора; 6 – компресор; 7 – стійка; 8 – колба

Порядок виконання роботи

1. Подати напругу живлення на електронні ваги, ввімкнувши установку тумблером «Мережа».
2. За допомогою електронних ваг визначити масу колби з повітрям ($m_0 + m_1$) при тиску P_1 .
3. Ввімкнувши компресор тумблером «Пуск» і, відкривши кран, відкачати повітря з колби до тиску P_2 , значення якого у межах від $0,3 \cdot 10^5$ до $0,6 \cdot 10^5$ Па вказує викладач, після чого, заклавши кран і вимкнувши компресор, визначити за допомогою ваг масу колби з повітрям ($m_0 + m_2$) при тиску P_2 . Отримані результати занести в таблицю.
4. Дослід повторити за пп. 2–3 не менше 3 разів, продовжуючи відкачувати повітря.
5. Виміряти температуру повітря в лабораторії.
6. Вимкнути установку тумблером «Мережа».
7. Для кожного з виконаних вимірів визначити масу відкачаного повітря ($m_1 - m_2$) і різницю тисків ($P_1 - P_2$).
8. За формулою (5) обчислити для кожного вимірювання значення універсальної газової сталої R_i . Середнє значення $R_{\text{сер}}$ розрахувати як середнє арифметичне.
9. Знайти відносну похибку результатів вимірювань за формулою

$$\delta = \frac{\Delta R_{\text{сер}}}{R_{\text{сер}}} \cdot 100\%$$

Таблиця

№ з/п	$m_0 + m_1$ кг	$m_0 + m_2$ кг	$m_1 - m_2$ кг	P_1 , Па	P_2 , Па	$P_1 - P_2$ Па	T , К	R_i , $\frac{\text{кг}}{\text{моль К}}$	ΔR_i , $\frac{\text{кг}}{\text{моль К}}$	δ , %
1										
2										
3										
сер.										

Контрольні запитання

1. Записати та пояснити рівняння Менделєєва-Клапейрона.

2. В яких випадках можна використовувати рівняння Менделєєва-Клапейрона для практичних обчислень?
3. Пояснити фізичний зміст універсальної газової сталої.
4. Чому дорівнює універсальна газова стала і в яких одиницях вона вимірюється?
5. Як за допомогою рівняння Менделєєва-Клапейрона обчислити універсальну газову сталу?
6. Вивести розрахункову формулу для визначення універсальної газової сталої, яка використовується у цій роботі.
7. Чому універсальну газову сталу неможливо визначити, безпосередньо використовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона?
8. В чому полягає методика методу відкачки?
9. Як теоретично розрахувати молярну масу суміші газів?
10. Основні джерела похибок для цього методу вимірювання?

Лабораторна робота № 6-2

ВИВЧЕННЯ ІЗОТЕРМІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Мета роботи: вивчити параметри ізотермічного процесу, експериментально перевірити справедливість закону Бойля - Маріотта.

Прилади та приладдя: лабораторний комплект.

Теоретичні відомості

Рівняння стану ідеального газу або рівняння Менделєєва - Клапейрона має вигляд

$$PV = \nu RT, \quad (1)$$

де P - тиск газу; V - об'єм; ν - кількість речовини; R - універсальна газова стала; T - термодинамічна температура.

У формі (1) воно було вперше записано Д.І.Менделєєвим. Об'єднаний газовий закон для постійної маси газу можна записати так:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

Задовго до того, як рівняння стану ідеального газу було теоретично отримано на основі молекулярно-кінетичної моделі, закономірності поведінки газів в різних умовах були добре вивчені експериментально. Тому рівняння (1) можна розглядати як узагальнення досвідчених фактів, які знаходять пояснення в молекулярно - кінетичній теорії.

Газ може брати участь у різних теплових процесах, при яких можуть змінюватися параметри, що описують його стан (P, V, T) . Процес можна зобразити на діаграмі станів (наприклад, в координатах P, V) у вигляді деякої траєкторії, кожна точка якої відповідає рівноважному стану.

Інтерес представляють процеси, в яких один з параметрів (P, V, T) залишається незмінним. Такі процеси називають ізопроцесами.

Процес зміни тиску і об'єму газу при постійній температурі називається ізотермічним процесом. Графік залежності тиску газу від його об'єму при ізотермічному процесі називається ізотермою. На площині (P, V) ізотерми зображуються при різних значеннях температури T сімейством гіпербол (рис.1)

Ізотерми, відповідні більш високим значенням температури, розташовуються на графіку вище.

Рівняння ізотермічного процесу, що виражає залежність тиску від об'єму газу при постійній температурі, було отримано експериментально англійським фізиком Р.Бойлем (1662 р) і незалежно французьким фізиком Е.Маріоттом (1676 р).

Тому це рівняння називають законом Бойля-Маріотта.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

Експериментальна установка

Експериментальна установка складається з двох сполучених посудин у вигляді циліндрів, з'єднаних пластмасовою трубкою, причому один з циліндрів (великий) відкритий, а інший (малий) герметично закритий [8]. Спочатку рівень води в циліндрах однаковий і тиск в закритому циліндрі дорівнює атмосферному. Коли великий циліндр піднімають на деяку висоту, різниця рівнів води в циліндрах стає рівною H . Тиск у закритій посудині підвищується на величину $\rho g H$. У цьому випадку повітря в закритому циліндрі стискається, його об'єм зменшується.

Порядок виконання роботи

1. Встановити циліндри на приладовій дошці симетрично один одному.

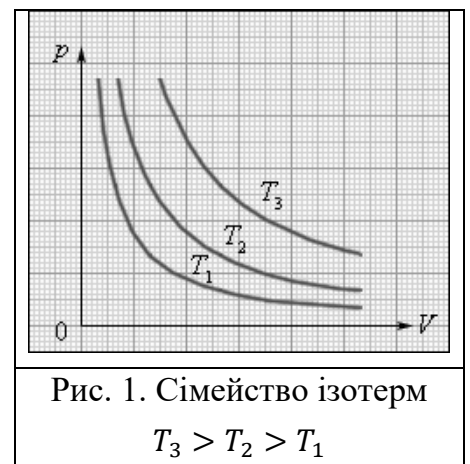


Рис. 1. Сімейство ізоTERM
 $T_3 > T_2 > T_1$

2. Налити у великий циліндр воду доти, поки рівень води в малому циліндрі не підніметься до початкової позначки. Виміряти об'єм повітря V_0 в малому циліндрі і занести значення в таблицю.

3. Визначити ціну поділки h_0 шкали малого циліндра.

4. Підняти великий циліндр на висоту H , при якій рівень води в малому циліндрі підніметься на одну поділку. Значення H занести в таблицю.

5. Повторити досвід так, щоб рівень води в малому циліндрі піднявся ще на одну поділку. Всього п'ять разів.

6. Обчислити об'єм повітря в малому циліндрі за формулою $V = V_0 - 0,78d^2Hh_0$, де d - діаметр малого циліндра, N - номер поділки малого циліндра. Результати занести в таблицю.

7. Розрахувати тиск повітря в малому циліндрі за формулою $P = P_0 + \rho gh$, де P_0 - атмосферний тиск, ρ - густина води. Занести дані в таблицю.

8. Знайти теоретичне значення тиску повітря в малому циліндрі за формулою

$$P_m = \frac{V_0}{V} P_0. \quad (2)$$

9. Розрахувати розбіжність між теоретичними і експериментальними даними

$$\delta = \frac{|P - P_m|}{P} 100\%.$$

10. Побудувати графік $P = f(V)$. Масштаб підібрати так, щоб графік займав не менше, ніж піваркуша.

Таблиця

№ з/п	$V_0, \text{м}^3$	$h_0, \text{м}$	$V_0, \text{м}$	$V, \text{м}^3$	$H, \text{м}$	$P, \text{Па}$	$P_m, \text{Па}$	$\delta, \%$
1								
2								
3								
4								
5								

Контрольні запитання

1. Сформулювати основні положення МКТ.
2. Записати рівняння стану ідеального газу.
3. Чим визначається стан ідеального газу?
4. Що таке термодинамічний процес?
5. Що називають ізопроцесом?
6. Сформулювати закон Бойля-Маріотта.

7. Сформулювати закон Гей-Люссака.
8. Сформулювати закон Шарля.
9. Зобразити відомі вам ізопроцеси в координатах $V-T$.
10. За яких умов порушується закон Бойля-Маріотта.

Лабораторна робота №6-3

ВИЗНАЧЕННЯ СЕРЕДНЬОЇ ДОВЖИНИ ВІЛЬНОГО ПРОБІГУ МОЛЕКУЛ ПОВІТРЯ

Мета роботи: визначення середньої довжини вільного пробігу молекул повітря методом сполучених посудин.

Прилади та приладдя: наповнені водою посудини і закриті пробками з капілярами.

Теоретичні відомості

Молекули, які знаходяться в газі в стані неперервного і хаотичного руху, зіштовхуються одна з одною. Між зіткненнями вони проходять деякий шлях λ . Довжина цього шляху різна, але, з огляду на те, що чисельність молекул велика, вводять поняття середньої довжини вільного пробігу $\bar{\lambda}$. Середню довжину вільного пробігу $\bar{\lambda}$ отримаємо з урахуванням кількості зіткнень молекул в одиницю часу $\bar{z} = \frac{N}{t}$, де N – кількість зіткнень за час t . Очевидно, добуток середньої довжини вільного пробігу на середню кількість зіткнень молекул в одиницю часу дає середню швидкість руху молекул, тоді:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} \quad (1)$$

де $\bar{v}$ – середня арифметична швидкість молекул.

Середню арифметичну швидкість молекул можна знайти за формулою

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad (2)$$

де $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$ - універсальна газова стала, $T = t^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}$ - абсолютна температура, $\mu = 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ - маса моля повітря. Середня кількість зіткнень молекул за одиницю часу визначається за формулою

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n \bar{v} \quad (3)$$

де σ - ефективний діаметр молекули, n - кількість молекул в одиниці об'єму, $\bar{v}$ - середня арифметична швидкість. Підставивши (3) в (1), отримаємо:

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

Хаотичний рух молекул в газі призводить до їх неперервного перемішування. Явища, які пов'язані з рухом молекул, носять назву явищ переносу. Одне з явищ – внутрішнє тертя в газах. Воно пов'язане з переносом імпульсу молекул між шарами газу або рідини під час їх відносного руху. При цьому виникає сила внутрішнього тертя в рідині або газі, яка визначається за формулою Ньютона:

$$F = \eta \Delta S \frac{dv}{dx}, \quad (5)$$

де v – швидкість течії шару рідини або газу перпендикулярно до осі x , ΔS – елемент площі, розташований перпендикулярно до осі x . Зміну швидкості в напрямку x , тобто $\frac{dv}{dx}$, називають градієнтом швидкості. Формула (5) може бути записана

$$F \Delta t = \eta \frac{dv}{dx} \Delta S \Delta t \quad (6)$$

або

$$\Delta P = \eta \frac{dv}{dx} \Delta S \Delta t. \quad (7)$$

У формулах (5) - (7) коефіцієнт η отримав назву коефіцієнта внутрішнього тертя або коефіцієнта в'язкості:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}, \quad (8)$$

де ρ – густина речовини, $\bar{v}$ – середня арифметична швидкість молекул, $\bar{\lambda}$ – середня довжина вільного пробігу молекул. Коефіцієнт в'язкості η залежить від природи рідини або газу, від їх температури. З формули (5) η чисельно дорівнює силі внутрішнього тертя, яке виникає між двома шарами газу або рідини з площею, яка дорівнює одиниці при одиничному градієнті швидкості. Одиниці виміру η в СІ $[\eta] = 1 \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = 1 \text{Па} \cdot \text{с}$

Експериментальна установка

Установка для визначення середньої довжини вільного пробігу молекул повітря складається з двох посудин, з'єднаних гумовим шлангом на штативі (рис.1) [8, 9].

Посудини наповнені водою і закриті пробками з капілярами K_1 і K_2 . Піднявши одне коліно відносно другого, утворюємо початковий перепад рівнів рідин, рівний h_0 . В результаті цього тиск повітря в лівому коліні стане рівним P_1 (менше атмосферного P_0), в правому коліні P_2 (більше P_0). Через перепад тисків в ліве коліно через капіляр K_1 довжиною l_1 і радіусом r_1 буде надходити повітря, а через капіляр K_2 довжиною l_2 і радіусом r_2 з правого коліна повітря буде витікати. Це веде до вирівнювання рівнів рідин в колінах і перепад рівнів через деякий час τ стане рівним h . Час вирівнювання рівнів визначається за формулою Пуазейля і залежність від в'язкості газу має вигляд:

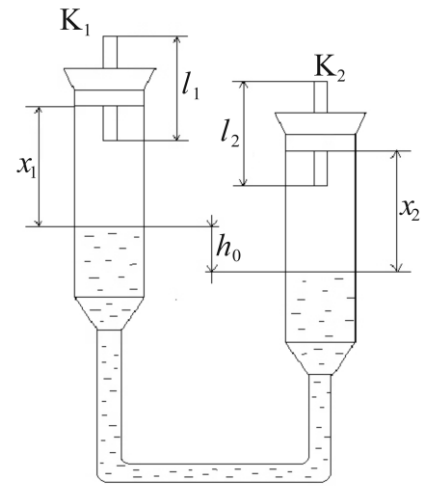


Рис. 1

$$\eta = \frac{\pi r_1^4 \rho_p g \tau}{4S(l_1 + l_2) \ln \frac{h_0}{h}} \quad (9)$$

де ρ_p - густина рідини, g - прискорення вільного падіння, S - площа перерізу колін. Враховуючи формули (2), (8), та (9), можна знайти середню довжину вільного пробігу молекул:

$$\bar{\lambda} = \frac{3\pi r^4 \rho_p g \tau}{4S(l_1 + l_2) \rho \ln \frac{h_0}{h}} \sqrt{\frac{\pi \mu}{8RT}} \quad (10)$$

Порядок виконання роботи

1. На приладі вказані густина води ρ_p і повітря ρ , молярна маса повітря μ , радіуси капілярів r , їх довжини l_1 і l_2 , внутрішній діаметр коліна d .
2. Обчислити площу перерізу колін.
3. Ослабивши затискачі штативу, утворити перепад рівнів рідини в колінах, виміряти h_0 і включити секундомір. Величину h_0 вказує викладач.
4. Коли перепад рівнів зменшиться до значення h , вказаного викладачем, секундомір вимкнути. Дослід повторити п'ять раз.
5. За формулою (19) обчислити середню довжину $\bar{\lambda}$ вільного пробігу молекул повітря.
6. Знайти середнє значення $\bar{\lambda}_{\text{сер}} = \frac{\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2 + \bar{\lambda}_3 + \bar{\lambda}_4 + \bar{\lambda}_5}{5}$.
7. Обчислити абсолютну похибку $\Delta \bar{\lambda}_i = |\bar{\lambda}_{\text{сер}} - \bar{\lambda}_i|$.

8. Знайти середнє значення $\Delta \bar{\lambda}_{\text{сер}} = \frac{\Delta \bar{\lambda}_1 + \Delta \bar{\lambda}_2 + \Delta \bar{\lambda}_3 + \Delta \bar{\lambda}_4 + \Delta \bar{\lambda}_5}{5}$.

9. Визначити відносну похибку $\delta = \frac{\Delta \bar{\lambda}_{\text{сер}}}{\bar{\lambda}_{\text{сер}}}$.

10. Остаточний результат подати у вигляді $\bar{\lambda}_{\text{іст}} = \bar{\lambda}_{\text{сер}} + \Delta \bar{\lambda}_{\text{сер}}$.

11. Результати вимірювань і розрахунків занести до таблиці.

Таблиця

№	h_0 , м	h , м	τ , с	$\bar{\lambda}_i$, м	$\bar{\lambda}_{\text{сер}}$, м	$\Delta \bar{\lambda}_i$, м	$\Delta \bar{\lambda}_{\text{сер}}$, м	$\bar{\lambda}_{\text{іст}}$, м	σ , %
1									
2									
3									
4									
5									

Контрольні запитання

1. Перерахувати явища переносу в газах.
2. Розтлумачити явище внутрішнього тертя в ідеальному газі з точки зору молекулярно-кінетичної теорії.
3. Напишіть і поясніть формулу Ньютона для внутрішнього тертя.
4. В яких одиницях вимірюється в'язкість?
5. Який фізичний зміст коефіцієнта в'язкості ідеального газу?
6. Напишіть формулу для коефіцієнта в'язкості ідеального газу.
7. Від яких фізичних величин залежить середня арифметична швидкість теплового руху молекул ідеального газу?
8. Поясніть поняття середньої довжини вільного пробігу.
9. Від яких фізичних величин залежить середня довжина вільного пробігу молекули?
10. Від яких фізичних величин залежить середня кількість зіткнень молекул в одиницю часу?

Лабораторна робота № 6-4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИФУЗІЇ

Мета роботи: вивчення дифузії як одного з явищ переносу, визначення коефіцієнта дифузії молекул етанолу за швидкістю випаровування рідини із капіляру.

Прилади та приладдя: експериментальна установка ФПТ1-4: мікроскоп, робочий елемент, цифровий контролер для вимірювання температури, приладний блок.

Теоретичні відомості

Дифузія—процес вирівнювання концентрацій газів, який супроводжується переносом маси відповідного компонента газу із області з більшою в область з меншою концентрацією. Маса компонента газу, яка переноситься унаслідок дифузії через поверхню площиною S , перпендикулярну до осі OX , за час t , визначається за законом Фіка:

$$M = -D \frac{d\rho}{dx} St, \quad (1)$$

де D - коефіцієнт дифузії; $\frac{d\rho}{dx}$ - градієнт густини компоненту газу.

Для ідеального газу

$$D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v_T \rangle, \quad (2)$$

де $\langle \lambda \rangle$ - середня довжина вільного пробігу молекули; $\langle v_T \rangle$ - середня швидкість теплового руху молекул, $\langle v_T \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$.

Розглянемо частково заповнену рідиною вузьку трубку сталого перерізу S , відкриту з одного кінця, вісь X направимо вздовж осі трубки. Внаслідок випаровування рідини в трубці виникає дифузійний потік пари. Отже, вздовж осі трубки існує градієнт густини пари (густина пари зменшується у напрямку OX). Нехтуючи масою пари, яка переноситься конвекційним потоком, що виникає у трубці, масу пари M можна виразити через швидкість зниження рівня рідини у капілярі:

$$M = \rho_p S \frac{\Delta h}{\Delta \tau}, \quad (3)$$

де ρ_p - густина рідини; Δh - зниження рівня рідини за час $\Delta \tau$.

Із закону Фіка (1) знаходимо коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{M}{St \frac{d\rho}{dx}} \quad (4)$$

Формулу (4) використовуємо для експериментального визначення коефіцієнта дифузії пари рідини, нехтуючи конвекційним потоком пари, який виникає у трубці, S – площа перерізу трубки, $S = \frac{\pi d^2}{4}$, де d – діаметр трубки.

Експериментальна установка

Для визначення коефіцієнта дифузії молекул етанолу призначена експериментальна установка ФПТ1-4 (рис. 1) [8, 9], яка складається із трьох основних частин: блока приладного БП-4; блока робочого елемента РЕ-4; стійки.

Основним елементом установки є мікроскоп, на предметному столі якого розміщений робочий елемент, що складається із вимірювача, до рухомої частини якого прикріплений корпус із оргскла. В отворі корпусу знаходиться скляна трубка (капіляр) із рідиною. Для підсвічування трубки під час вимірювань застосовується ліхтар, світло від якого передається до робочого елемента по світловоду з оргскла. Яскравість висвітлювання лампи встановлюється регулятором «Підсвічування капіляра», який знаходиться на передній панелі блока приладу.

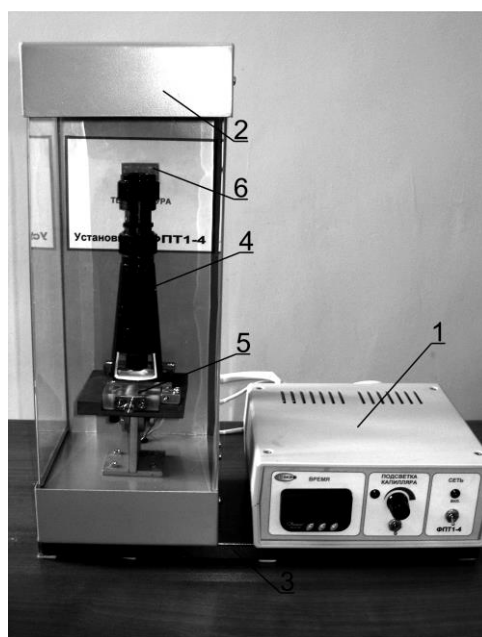


Рис. 1. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ1-4:

- 1 - блок приладний БП-4; 2 - блок робочого елемента РЕ-4; 3 - стійка; 4 - мікроскоп;
5 - робочий елемент; 6 - цифровий контролер для виміру температури

Час випаровування рідини із капіляра вимірюється секундоміром, розташованим у блоці приладу, і реєструється на цифровому індикаторі «Час». Секундомір приводиться у дію під час включення живлення блоку приборів. Скидання на нуль значень на індикаторі відбувається натисканням кнопки «Стоп», після відпускання якої знову починається відлік часу.

Температура повітря у блоці робочого елемента вимірюється напівпровідниковим термометром і реєструється на цифровому індикаторі «Температура» блока робочого пристрою.

Ціна поділу α окулярної шкали мікроскопа вказана на шкалі мікроскопа.

Порядок виконання роботи

1. Зняти захисний кожух з мікроскопа і підвісити його на гвинтах задньої панелі. Тубус мікроскопа поставити у положення, при якому предметний стіл з робочим елементом розташовується горизонтально.

2. Заправити робочий елемент рідиною (водним розчином етанолу). Для цього залити рідину у ємність робочого елемента, висунути на 10...15 мм і знову засунути шток (рис.2).

Подальші роботи виконувати не раніше, ніж через 10...15 хвилин після заправки.

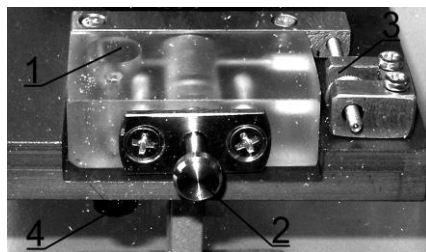


Рис. 2. Робочий елемент: 1 – ємність; 2 – шток; 3 – регулюючий гвинт; 4 – гвинт

3. Впевнившись у тому, що регулятор підсвічування капіляра у положенні мінімальної яскравості, ввімкнути установку тумблером «Вкл».

4. Регулятором підсвічування капіляра встановити зручне для роботи освітлювання. Органами налаштування мікроскопу досягти чіткого зображення капіляра.

5. Зміщуючи капіляр обертанням гайки робочого елемента, встановити зображення верхнього краю капіляра навпроти нульового поділу шкали окуляра мікроскопа і зафіксувати це положення гвинтом (рис. 2).

6. Сфокусувати мікроскоп на меніск рідини.

7. Ввімкнути відлік часу.

8. Спостерігаючи у мікроскоп за рухом меніска рідини, занести у таблицю час τ випаровування рідини, за який меніск рідини переміщується на n поділок шкали окуляра, кількість яких вказує викладач (або через кожні 5 поділок).

9. Зробити 8-10 вимірів положення меніска.

10. Виміряти температуру повітря у робочому елементі установки.

11. Установити регулятор підсвічування капіляра у положення мінімальної яскравості, після чого вимкнути установку тумблером «Вкл». Тубус мікроскопа встановити у вертикальне положення.

12. Побудувати графік залежності кількості поділок n окулярної шкали мікроскопа від часу τ : $n = f(\tau)$ і за нахилом отриманої усередненої прямої визначити середнє значення $\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$. Помноживши цю величину на ціну поділки α окулярної шкали, знайти середнє значення швидкості випаровування рідини з капіляра $\frac{\Delta h}{\Delta \tau}$.

13. Використовуючи знайдене значення $\frac{\Delta h}{\Delta \tau}$, за формулою (3) підрахувати масу рідини, яка випаровується за час $\Delta \tau$, враховуючи, що густина етанолу $\rho_p = 789 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

14. За формулою (4) розрахувати експериментальне значення коефіцієнта дифузії молекул етанолу, де t - загальний час випаровування, $\frac{dp}{dx} = 0,274 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

15. За формулою (2) розрахувати теоретичне значення коефіцієнта дифузії молекул етанолу, враховуючи, що середня довжина вільного пробігу молекули етанолу ($\langle \lambda \rangle = 0,713 \cdot 10^{-6} \text{ м}$), середня швидкість теплового руху молекул, $\langle v_T \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$, молярна маса етанолу $\mu_p = 46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$.

16. За теоретичним та експериментальним значеннями коефіцієнта дифузії молекул етанолу оцінити похибку результатів вимірювань

$$\delta = \frac{|D_{\text{сер}} - D_{\text{теор}}|}{D_{\text{сер}}} 100\%.$$

Таблиця

№	n , под.	τ , с	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$, $\frac{\text{под}}{\text{с}}$	$\frac{\Delta h}{\Delta \tau}$, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$	T , К	D , $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	$D_{\text{теор}}$, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	δ , %
1								
2								
3								
4								
5								

Контрольні запитання

1. У чому полягає явище дифузії?
2. Яка фізична величина переноситься при дифузії?

3. Запишіть закон Фіка і поясніть фізичний зміст коефіцієнта дифузії.
4. Запишіть формулу для коефіцієнта дифузії ідеального газу.
5. Що таке парціальний тиск?
6. Як можна визначити тиск суміші газів?
7. Що таке відносна вологість повітря? Як можна виміряти цю величину?
8. У чому полягає метод визначення коефіцієнта взаємної дифузії повітря і пари етанолу за швидкістю випаровування рідини із капіляра?
9. Виведіть розрахункову формулу для визначення коефіцієнта взаємної дифузії.
10. Які основні джерела похибок цього методу вимірів?

Лабораторна робота № 6-5

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА В'ЯЗКОСТІ ПОВІТРЯ КАПІЛЯРНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: вивчення внутрішнього тертя повітря як одного із явищ переносу в газах.

Прилади та обладнання: експериментальна установка ФПТ1-1н: мікрокомпресор, датчик тиску диференційного типу.

Теоретичні відомості

Явища переносу - це процеси встановлення рівноваги в системі завдяки переносу маси (дифузія), енергії (теплопровідність) і імпульсу молекул (внутрішнє тертя або в'язкість). Всі ці явища зумовлені тепловим рухом молекул.

Явище внутрішнього тертя пов'язане з переносом імпульсу від молекул із шарів потоку, які рухаються швидше до повільніших. У випадку течії рідини або газу в прямолінійній циліндричній трубі (капілярі) за малих швидкостей течія є ламінарною, потік газу рухається окремими шарами, які не змішуються між собою. В цьому випадку шари є сукупністю нескінченно тонких циліндричних поверхонь, вкладених одна в одну, із спільною віссю, яка співпадає з віссю труби.

Внаслідок хаотичного теплового руху молекули безперервно переходять з одного шару в інший і в результаті зіткнення з другими молекулами обмінюються імпульсами.

Під час переходу із шару з більшою швидкістю направлено руху в шар з меншою швидкістю, молекули переносять свій імпульс направлено руху. В більш швидкий шар переходять молекули з меншим імпульсом. Внаслідок цього перший шар гальмується, а другий – прискорюється. Дослід показує, що імпульс dP , який передається від шару до шару через поверхню S , пропорційний градієнту швидкості $\frac{dv}{dr}$, площі S і часу переносу dt :

$$dP = -\eta \frac{dv}{dr} S dt. \quad (1)$$

В результаті між шарами виникає сила внутрішнього тертя

$$F_T = \left| \frac{dP}{dt} \right| = \eta \left| \frac{dv}{dr} \right| S, \quad (2)$$

де η – коефіцієнт в'язкості.

Для ідеального газу

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{V}_T, \quad (3)$$

де ρ - густина газу; $\bar{\lambda}$ - середня довжина вільного пробігу молекул; $\bar{V}_T$ - середня швидкість теплового руху молекул, $\bar{V}_T = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$; μ - молярна маса; R - універсальна газова стала; T - термодинамічна температура.

Виділимо в капілярі уявний циліндричний об'єм радіусом r і довжиною l , як зображено на рис. 1.

Позначимо тиск на його кінцях P_1 і P_2 . З усталеною течією, сила тиску на циліндр $F = (P_1 - P_2)\pi r^2$ врівноважена силою внутрішнього тертя F_T , яка діє на бокову поверхню циліндра боку зовнішніх шарів газу:

$$F - F_T = 0. \quad (4)$$

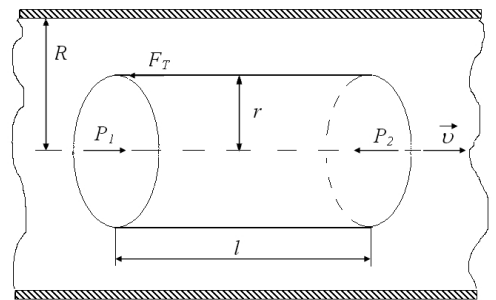


Рис. 1

Сила внутрішнього тертя визначається за формулою Ньютона. Враховуючи, що $S = 2\pi r l$ і

швидкість $V(r)$ зменшується при віддалені від осі труби, тобто $\frac{dv}{dr} < 0$, можна записати:

$$F_T = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l. \quad (5)$$

В цьому випадку умова стаціонарності має вигляд:

$$(P_1 - P_2)\pi r^2 + \eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l = 0. \quad (6)$$

Інтегруючи це рівняння, отримаємо

$$\mathcal{V}(r) = -\frac{P_1 - P_2}{4\eta l} (R^2 - r^2). \quad (7)$$

Підрахуємо витрати газу Q , тобто об'єм, що протікає за одиницю часу через переріз труби:

$$dQ = \int_0^R 2\pi r \mathcal{V}(r) dr = \pi \frac{P_1 - P_2}{2\eta l} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr \quad (8)$$

В результаті інтегрування отримаємо:

$$Q = \pi \frac{P_1 - P_2}{8\eta l} R^4 \quad (9)$$

Формулу, яку називають формулою Пуазейля, можна використовувати для експериментального визначення коефіцієнта в'язкості газу.

Формула Пуазейля була отримана для ламінарної течії рідини або газу. Однак зі збільшенням швидкості потоку рух стає турбулентним і шари перемішуються.

Під час турбулентного руху швидкість в кожній точці змінює свої значення і напрямок, зберігається тільки середнє значення швидкості. Характер руху рідини або газу в трубі визначається числом Рейнольдса:

$$R_e = \frac{\bar{V} R \rho}{\eta}, \quad (10)$$

де $\bar{V}$ - середня швидкість потоку; ρ - густина рідини або газу.

В гладких циліндричних каналах перехід від ламінарної течії до турбулентної здійснюється за $R_e \approx 1000$. Тому у разі використання формули Пуазейля необхідно, щоб виконувалась умова $R_e < 1000$. Крім цього, експеримент необхідно виконувати таким чином, щоб перепад тисків вздовж капіляра був значно менше самого тиску.

Формула справедлива для ділянки труби, в якому встановилась постійна течія з квадратичним законом розподілу швидкостей в перерізі труби. Така течія встановлюється на деякої відстані від входу в капіляр, тому для досягнення достатньої точності експерименту необхідно виконання умов $R \ll l$, де R - радіус; l - довжина капіляра.

Експериментальна установка

Для визначення коефіцієнта в'язкості повітря застосовується установка ФПТ1-1н (рис. 2), яка складається з двох частин: блока приладів БП-1 і блока робочого елемента РЕ-1 [8]. На передній панелі БП-1 знаходяться органи керування, регулювання і індикатори датчиків.

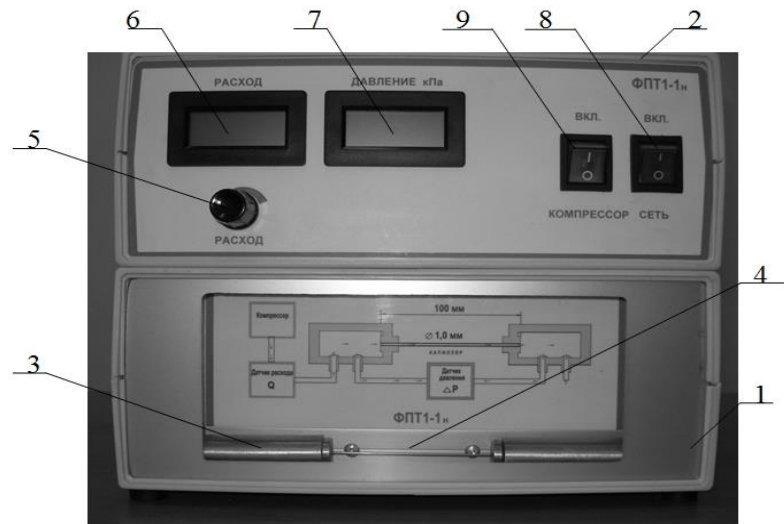


Рис. 2. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ 1-1н:

1 – блок робочого елементу РЕ-1; 2 – блок приладів БП-1; 3 – пневмо-камера;
4 – капіляр; 5 – регулятор витрат; 6 – вимірювач витрат; 7 – вимірювач різниці тисків; 8 – вмикач мережі; 9 – вмикач компресора

Повітря до капіляра нагнітається мікрокомпресором, розташованим в блоці приладів 2. Об’ємні витрати повітря вимірюються датчиком витрат. Потрібний об’єм витрат встановлюється регулятором «ВИТРАТА», який знаходиться на передній панелі блока приладів. Для вимірювання різниці тисків повітря на кінцях капіляра використовується датчик тиску диференційного типу.

Порядок виконання роботи

1. Ввімкнути прилад тумблером «ВКЛ».
2. Ввімкнути вмикач «КОМПРЕССОР».
3. За допомогою регулятора «ВИТРАТА» встановити вибране значення об’ємної витрати повітря Q .
4. Виміряти різницю тисків для цієї витрати повітря.
5. Повторити вимірювання за пп. 2-3 для 5 значень об’ємної витрати повітря, значення занести до таблиці.
6. За результатами вимірів розрахувати коефіцієнт в’язкості.
7. Встановити регулятор витрати повітря на мінімум, після чого вимкнути установку тумблером «ВКЛ».
8. Для кожного режиму визначити за формулою Пуазейля коефіцієнт в’язкості повітря:

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 Q l}.$$

9. Знайти середнє значення коефіцієнта в'язкості $\bar{\eta} = \frac{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 + \eta_5}{5}$.

10. Розрахувати абсолютну похибку $\Delta\eta_i = [\bar{\eta} - \eta_i]$.

11. Обчислити середнє значення абсолютної похибки

$$\Delta\eta_{\text{сер}} = \frac{\Delta\eta_1 + \Delta\eta_2 + \Delta\eta_3 + \Delta\eta_4 + \Delta\eta_5}{5}.$$

12. Визначити відносну похибку $\delta = \frac{\Delta\eta_{\text{сер}}}{\bar{\eta}}$.

13. За формулою $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ розрахувати середню швидкість теплового руху молекул повітря, враховуючи, що молярна маса повітря $\mu = 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, а універсальна газова стала $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$.

14. За формулою $\bar{\lambda} = \frac{3\eta}{\rho\bar{v}}$ розрахувати середню довжину вільного пробігу молекул, враховуючи, що густина повітря $\rho = 1,2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

15. За формулою (3) обчислити теоретичне значення в'язкості газу.

16. Результати розрахунків занести до табл.

Таблиця

№ з/п	$Q, \text{м}^3/\text{с}$	$\Delta P, \text{Па}$	$\eta, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\bar{\eta}, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Delta\eta_i, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Delta\eta_{\text{сер}}, \text{Па} \cdot \text{с}$	δ	$\bar{v}, \text{м/с}$	$\eta_{\text{теор}}, \text{Па} \cdot \text{с}$
1									
2									
3									
4									
5									

Контрольні запитання

1. Розкажіть про явища переносу в газах.
2. Розтлумачити явище внутрішнього тертя в ідеальному газі з точки зору молекулярно-кінетичної теорії.
3. Напишіть і поясніть формулу Ньютона для внутрішнього тертя.
4. Який фізичний зміст коефіцієнта в'язкості ідеального газу?
5. Напишіть формулу для коефіцієнта в'язкості ідеального газу.
6. Яка величина називається середньою швидкістю теплового руху молекул ідеального газу? Від яких фізичних величин вона залежить?

7. Яка величина називається середньою довжиною вільного пробігу молекули? Від яких фізичних величин вона залежить?
8. В чому полягає капілярний метод визначення коефіцієнта в'язкості газу?
9. Виведіть формулу Пуазейля. За яких умов її використовують?
10. Як вимірюється швидкість руху газу по радіусу каналу при ламінарній течії?
11. Як оцінити середню довжину вільного пробігу і ефективний діаметр молекули газу, використовуючи явище внутрішнього тертя в газах?
12. Чому під час будівництва магістральних газопроводів використовуються труби більшого діаметра, а не збільшують тиск газу при його транспортуванні?

Лабораторна робота № 6-6

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МЕТОДОМ НАГРІТОЇ НИТКИ

Мета роботи: вивчення теплопровідності повітря як одного із явищ переносу в газах.

Прилади та приладдя: експериментальна установка ФПТ1-3: блок приладів, цифровий термометр, блок робочого елемента, вольфрамова проволочка, термopapa.

Теоретичні відомості

Розповсюдження теплоти в газах відбувається трьома способами: тепловим випромінюванням (перенос енергії електромагнітними хвилями), конвекцією та теплопровідністю.

Теплопровідність – це процес передачі теплоти від більш нагрітого шару газу до менш нагрітого за рахунок хаотичного теплового руху молекул. При теплопровідності відбувається безпосередня передача енергії від молекул з більшою енергією до молекул з меншою енергією. Для стаціонарного процесу, при якому різниця температур у шарі газу не змінюється з часом, кількість теплоти δQ , яка переноситься за рахунок теплопровідності за час $d\tau$ через поверхню площею S , перпендикулярною до напрямку переносу енергії, у напрямку зменшення температури T , визначається за законом Фур'є:

$$\delta Q = -\chi \frac{dT}{dr} S d\tau, \quad (1)$$

де χ - коефіцієнт теплопровідності; $\frac{dT}{dr}$ - градієнт температури.

Для ідеального газу

$$\chi = \frac{1}{3} \rho \langle \lambda \rangle \langle \mathcal{V}_T \rangle C_V, \quad (2)$$

де ρ - густина газу; $\langle \lambda \rangle$ - середня довжина вільного пробігу молекули; $\langle \mathcal{V}_T \rangle$ - середня швидкість теплового руху молекул, $\langle \mathcal{V}_T \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$; C_V - питома теплоємність газу при постійному об'ємі.

Розглянемо два коаксіальних циліндра, простір між якими заповнено газом. Якщо внутрішній циліндр нагрівати, а температуру зовнішнього циліндра підтримувати постійною, нижче температури нагрівача, то у кільцевому шарі газу виникає радіальний потік теплоти, направлений від внутрішнього циліндра до зовнішнього. При цьому температура шарів газу, прилеглих до стінок циліндрів, дорівнює температурі стінок.

Розв'язавши рівняння Фур'є (1) за таких умов можна отримати

$$\chi = \frac{q \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi L(T_1 - T_2)}, \quad (3)$$

де T_1 , R_1 та T_2 , R_2 - температури поверхонь та радіуси внутрішнього та зовнішнього циліндрів відповідно; L - довжина дроту; q - потужності електричного струму, який протікає через дріт.

Формулу (3) отримано з припущення, що теплота переноситься від внутрішнього до зовнішнього циліндра тільки завдяки теплопровідності.

Внутрішнім циліндром може бути тонкий дріт (нитка), як правило вольфрамова, яка нагрівається електричним струмом. Тоді після встановлення стаціонарного режиму тепловий потік можна прийняти рівним потужності електричного струму, який протікає через дріт

$$q = I_H U_H,$$

де I_H - сила струму через дріт; U_H - напруга на дроті.

Якщо послідовно з дротом підключити еталонний резистор опором R_P , то

$$I_H = \frac{U_P}{R_P}$$

і тоді

$$q = \frac{U_P U_H}{R_P}, \quad (4)$$

де U_P - падіння напруги на еталонному резисторі.

Використовуючи рівняння (4) у формулі (3), отримаємо

$$\chi = \frac{U_P U_H \ln \frac{D}{d}}{2\pi L R_P \Delta T}, \quad (5)$$

де D та d – діаметри зовнішнього циліндра та дроту; $\Delta T = T_H - T_T$ – різниця температур дроту та зовнішнього циліндра (трубки).

Температуру трубки T_T можна прийняти рівною температурі оточуючого повітря. Для обчислення різниці температур ΔT у шарі газу запишемо формули, за якими визначають опір дроту за температури оточуючого повітря та у нагрітому стані:

$$R_{H0} = R_0(1 + \alpha t_0),$$

$$R_H = R_0(1 + \alpha t)$$

де R_0 – опір проволочки за $t = 0^\circ\text{C}$; α – температурний коефіцієнт опору матеріалу проволочки.

Виключивши з цих рівнянь R_0 , отримаємо

$$\Delta T = \frac{\left(\frac{U_H}{U_P} - \frac{U_{H.0}}{U_{P.0}}\right)(1 + \alpha t_0)}{\alpha \frac{U_{H.0}}{U_{P.0}}}, \quad (6)$$

де U_H , $U_{H.0}$ – падіння напруги на дроті у нагрітому стані та за температури оточуючого повітря t_0 відповідно; U_P , $U_{P.0}$ – падіння напруги на еталонному резисторі при нагрітому дроті та за температури оточуючого повітря t_0 відповідно.

Експериментальна установка

Для визначення коефіцієнта теплопровідності повітря використовується експериментальний пристрій ФПТ1-3, загальний вигляд якого зображений на рис. 1 [8, 9].



Рис. 1. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ1-3:

1 – блок приладів; 2 – цифровий термометр; 3 – блок робочого елемента; 4 – вольфрамовий дріт; 5 – стійка; 6 – датчик температури (термопара)

Робочий елемент установки є скляною трубкою, заповненою повітрям, вздовж осі якої натягнутий вольфрамовий дріт. Температура трубки в ході експерименту підтримується постійною завдяки примусовій циркуляції повітря між трубкою та кожухом блока робочого елемента, яка здійснюється за допомогою вентилятора, що знаходиться в блоці робочого елемента. Температура повітря навколо трубки вимірюється датчиком температури та реєструється цифровим контролером для вимірювання температури. Значення напруги на еталонному резисторі U_P та на дроті U_H вимірюються цифровим контролером для вимірювання напруги. Значення напруги на дроті встановлюється регулятором «Нагрів», який знаходиться на передній панелі блока пристроїв. Температурний коефіцієнт опору матеріалу дроту $\alpha = 4,1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Опір еталонного резистора $R_P = 41 \text{ Ом}$. Діаметр зовнішнього циліндра $D = 26 \text{ мм}$. Довжина дроту $L = 0,402 \text{ м}$. Діаметр дроту дорівнює $d = 64 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$.

Порядок виконання роботи

1. Ввімкнути тумблер в модулі живлення «Вкл». При цьому спалахує сигнальна лампа.

2. Ввімкнути тумблер «Вкл» в модулі «Нагрів». При цьому спалахує сигнальна лампа.
3. Натиснути кнопку U_P (режим вимірювання напруги на еталонному резисторі) та за допомогою регулятора «Нагрів» встановити напругу не більше 0,06 В, при якій температура дроту залишається практично незмінною.
4. Натиснути кнопку U_H (режим вимірювання напруги на дроті) та зареєструвати значення напруги.
5. Повторити виміри за пп. 3–4 для п'яти значень напруги $U_{P,0}$. Дані занести у таблицю.

Таблиця

№	$U_{P,0}$, мВ	$U_{H,0}$, мВ	t_0 , °C	U_P , мВ	U_H , мВ	ΔT , К	χ , $\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$	$\chi_{\text{сер}}$, $\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$	$\Delta \chi$, $\frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$	δ , %
1										
2										
3										
4										
5										

6. Натиснути кнопку U_P та за допомогою регулятора «Нагрів» встановити напругу на еталонному резисторі U_P у діапазоні 0,3-6,5 В (за вказівкою викладача).
7. Зачекавши 2 хвилини, що необхідно для стабілізації теплового режиму робочого елемента, натиснути кнопку U_H та визначити напругу на дроті U_H .
8. Повторити виміри за пп. 5–6 для п'яти значень напруги U_P . Дані занести у табл.
9. Встановити ручку регулятора «Нагрів» на мінімум. Відключити тумблер «Нагрів», після чого відключити установку тумблером «Вкл».

Обробка результатів вимірів

1. Для кожного виміру за формулою (6) розрахувати різницю температур ΔT , а за формулою (5) - коефіцієнт теплопровідності χ та занести отримані дані у табл.
2. Знайти середнє значення коефіцієнта теплопровідності повітря $\chi_{\text{сер}}$.
3. Розрахувати теоретичне значення коефіцієнта теплопровідності χ_T за формулою (1), враховуючи, що густина повітря $\rho = 1,29 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, молярна маса повітря $\mu = 0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, а середня довжина вільного пробігу молекули дорівнює

$\langle \lambda \rangle = 6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Питому теплоємність газу при постійному об'ємі розрахувати за формулою $C_V = \frac{i}{2} R_\mu$, де i – кількість ступенів вільності ($i = 6$).

4. Знайти відносну похибку δ за формулою

$$\delta = \frac{|\lambda_{\text{теор}} - \lambda_{\text{експ}}|}{\lambda_{\text{теор}}} 100\%$$

Контрольні запитання

1. Які бувають способи передачі теплоти?
2. У чому полягає явище теплопровідності?
3. Напишіть формулу для коефіцієнта теплопровідності ідеального газу.
4. У яких одиницях у системі СІ вимірюється коефіцієнт теплопровідності?
5. Який фізичний зміст коефіцієнта теплопровідності?
6. Поясніть поняття довжини вільного пробігу?
7. Яку величину називають тепловим потоком?
8. У яких одиницях у системі СІ вимірюється тепловий потік?
9. Як пов'язані між собою питома та молярна теплоємності?
10. У яких одиницях у системі СІ вимірюється питома теплоємність?

ТЕРМОДИНАМІКА

Лабораторна робота №7-1

ДОСЛІДНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКА АДІАБАТИ

Мета роботи: дослідження адіабатного та ізохорного процесів.

Прилади та приладдя: експериментальна установка ФПТ1-6: компресор, вимірювачі температури, вимірювач тиску.

Теоретичні відомості

Адіабатним називається процес, який протікає без теплообміну з навколишнім середовищем і описується рівнянням Пуассона:

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (1)$$

Величину γ називають показником адіабаты. На практиці адіабатний процес може бути здійснений в системі, яка обмежена теплоізоляційною оболонкою, але, оскільки для теплообміну необхідний деякий час, то адіабатним можна вважати також процес, який протікає настільки швидко, що система не встигає обмінюватися теплом з навколишнім середовищем.

Ізохорним процесом є процес, який протікає при постійному об'ємі і описується рівнянням:

$$\frac{P}{T} = \text{const.} \quad (2)$$

Експериментально γ можна знайти за методом Клемана-Дезорма, який базується на вивченні термодинамічних параметрів деякої маси газу, що переходить із одного стану в інший двома послідовними процесами – адіабатним і ізохорним.

Теоретично показник адіабати чисельно рівний відношенню теплоємностей при постійному тиску і об'ємі :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (3)$$

Теплоємність речовини - це фізична величина, яка визначається кількістю тепла необхідного для нагрівання речовини на один Кельвін. Теплоємність одиниці маси речовини називають питомою теплоємністю. Вводять ще молярну теплоємність - це теплоємність одного моля газу. Питома (c) і молярна (C) теплоємності пов'язані між собою співвідношенням:

$$C = c\mu, \quad (4)$$

де μ – молярна маса речовини.

Значення теплоємності газів залежить від умов їх нагрівання. Згідно з першим початком термодинаміки кількість теплоти ∂Q , яке надано газу, йде на збільшення його внутрішньої енергії dU і на виконання газом роботи ∂A проти зовнішніх сил:

$$\partial Q = dU + \partial A. \quad (5)$$

Зміна внутрішньої енергії ідеального газу при зміні його температури на dT визначається за формулою:

$$dU = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT, \quad (6)$$

де i – кількість ступенів вільності молекули (для повітря, яке в основному складається із двохатомних молекул, $i = 5$); m - маса газу; $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$.

Під час розширення газ виконує роботу

$$\partial A = P dV, \quad (7)$$

Якщо газ нагрівати за постійного об'єму $V = \text{const}$, то робота $\partial A = 0$ і згідно з (5) все отримане газом тепло йде на збільшення його внутрішньої енергії. Отже

молярна теплоємність ідеального газу за постійного об'єму визначається за формулою:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2}R. \quad (8)$$

Якщо газ нагрівати за постійного тиску $P = const$, то отримане газом тепло йде на збільшення його внутрішньої енергії dU і на виконання роботи ∂A , отже молярна теплоємність ідеального газу за постійного тиску:

$$C_P = \frac{dU}{dT} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{i+2}{2}R. \quad (9)$$

З формул (3), (8) і (9) видно, що показник адіабати теоретично можна визначити за формулою:

$$\gamma = \frac{i+2}{i}. \quad (10)$$

Експериментальна установка

Експериментальна установка ФПТ 1-6Н, загальний вигляд якої зображений на рисунку 1, складається з металевої колби ємністю 3,5 літра, з'єднаної з компресором, пневмотумблером «Атмосфера» 4 (який дозволяє короткочасно з'єднувати колбу з атмосферою); електронного манометра 5, що служить для визначення тиску повітря в колбі [8, 9].

Якщо в колбу, яка з'єднана з манометром, накачати компресором повітря і зачекати до встановлення теплової рівноваги з навколишнім середовищем, то повітря буде мати параметри P_1 , V_1 , T_0 , де T_0 - температура навколишнього середовища, а $P_1 = P_0 + P'$ - надлишковий у порівнянні з атмосферним тиском, що встановився в колбі.

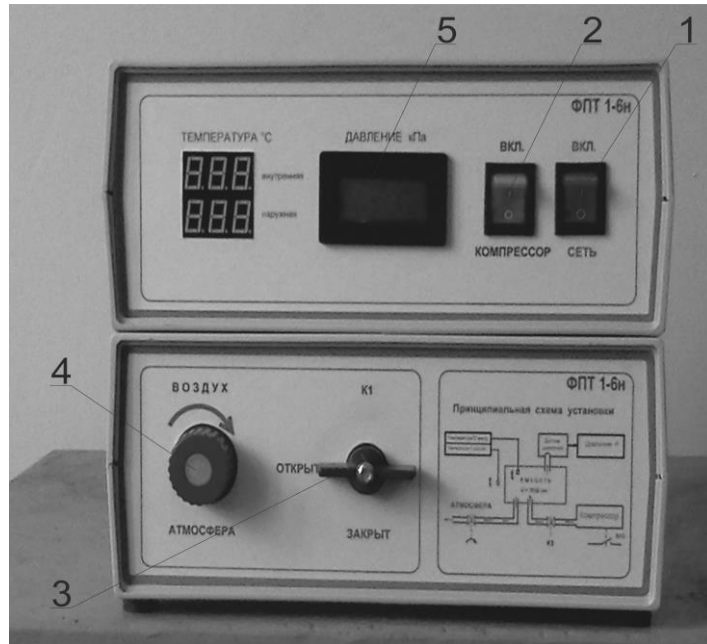


Рис. 1. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ1-6:
1 – вмикач мережі; 2 – вмикач компресора; 3 – кран К1; 4 – клапан з’єднання із атмосферою; 5 – вимірювач тиску

Якщо на короткий час з’єднати колбу з атмосферою, то здійсниться адіабатне розширення повітря. При цьому повітря перейде в стан з параметрами P_0 , V_2 , T_2 . З рівняння Пуассона і рівняння Клапейрона-Менделєєва отримаємо:

$$\left(\frac{P_0+P'}{P_0}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T_0}{T_2}\right)^{\gamma}. \quad (11)$$

Після того, як на короткий час з’єднати колбу з атмосферою, повітря в колбі, охолоджене через адіабатне розширення, буде нагріватися до температури навколишнього середовища T_0 при постійному об’ємі V_2 . При цьому тиск в колбі підніметься до $P_3 = P_0 + P'$. З рівняння (2) ізохорного процесу (рівняння Шарля), отримаємо:

$$\frac{P_0+P''}{P_0} = \frac{T_0}{T_2}. \quad (12)$$

Розв’язок системи рівнянь (11) і (12), за умови, що надлишкові тиски P' і P'' значно менші, ніж атмосферний тиск P_0 , отримаємо рівняння:

$$P' = \frac{P''}{P' - P''}. \quad (13)$$

Таким чином, вимірюючи електронним манометром надлишкові тиски після адіабатного і ізохорного процесів можна експериментально розрахувати відношення теплоємностей за постійного тиску і об’єму.

Порядок виконання роботи

1. Ввімкнути прилад в мережу. Перевірити положення кнопки 2 «Компресор». Вона повинна бути в положенні «Вимк». Кран 3 повернути в положення «відкрито».
2. Ввімкнути компресор. Для цього перевести кнопку 2 в положення «Вкл» і зачекати, поки тиск в колбі, значення якого буде відображатися на дисплеї 5, не досягне значення, що лежить в діапазоні від 5 до 7 кПа. Після цього вимкнути компресор кнопкою 2 і якомога швидше закрити кран 3, повернувши його в положення «закритий».
3. Зачекати поки значення тиску на дисплеї 5 не будуть змінюватися (приблизно 2-4 хвилини). Значення тиску P' , що встановився у колбі, записати в таблицю.
4. З'єднати короткочасно колбу з атмосферою за допомогою ручки 4, для чого її необхідно повернути за годинниковою стрілкою до клацання.
5. Знову єзачекати, поки тиск за показами дисплея 5 не стабілізується. Значення тиску P'' , що встановився у колбі, занести до табл.
6. Відкрити кран 3 та дочекатися, поки в колбі не встановиться постійний тиск.
7. Повторити пункти 2–6 ще чотири рази.
8. За формулою (13) розрахувати експериментальні значення $\gamma_{\text{експ}}$ показника адіабати для п'яти дослідів і розрахувати їх середньоарифметичне значення $\gamma_{\text{сер}}$.
9. За формулою (10) розрахувати теоретичне значення $\gamma_{\text{теор}}$.
10. Визначити відносну похибку за формулою

$$\delta = \frac{|\gamma_{\text{сер}} - \gamma_{\text{теор}}|}{\gamma_{\text{теор}}} 100\%.$$

11. Отримані дані занести до таблиці.

Таблиця

№ з/п	P' , кПа	P'' , кПа	$\gamma_{\text{експ}}$	$\gamma_{\text{сер}}$	$\gamma_{\text{теор}}$	δ , %
1						
2						
3						
4						
5						

12. Зробити висновок, в якому проаналізувати отримані результати та відносну похибку. Вказати точність використаних у роботі вимірювальних приладів.

Контрольні запитання

1. Дати визначення питомої і молярної теплоємностей.
2. Довести формулу (11).
3. Які ви знаєте ізопроееси?
4. Поясніть, чому молярна теплоємність газів при ізобарному процесі більша, ніж при ізохорному?
5. Наведіть і поясніть рівняння Майера.
6. Дайте визначення, що таке кількість ступенів вільності молекул газу. Визначте їх кількість для одно-, дво- і трьохатомних молекул.
7. Який процес називають адіабатним? Наведіть приклади адіабатного процесу.
8. В чому полягає перший початок термодинаміки?
9. Як визначається робота газу при адіабатному процесі?
10. За якою формулою визначається внутрішня енергія ідеального газу?

Лабораторна робота № 7-2

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Мета роботи: визначення теплоємності зразків металів калориметричним методом з використанням електричного нагрівання.

Прилади та приладдя: експериментальна установка ФПТ1-8: дослідні зразки, калориметр, цифровий термометр, джерело живлення нагрівача, вольтметр, амперметр, секундомір.

Теоретичні відомості

Теплоємністю тіла називається кількість теплоти, що поглинається тілом під час нагрівання його на 1 К, або, більш точно, відношення нескінченно малої кількості теплоти δQ , отриманої тілом, до відповідного прирощення dT його температури:

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1)$$

Теплоємність, віднесена до одиниці маси речовини, називається питомою теплоємністю:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2)$$

Теплоємність, віднесена до одиниці молю речовини, називається молярною теплоємністю:

$$C = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (3)$$

де m і ν - маса і кількість молей в речовині.

Між вищевказаними теплоємкостями існують очевидні співвідношення:

$$C_T = cm, \quad C_T = \nu c, \quad C = c\mu, \quad (4)$$

де μ - молярна маса речовини (що чисельно дорівнює масі моля).

Якщо нагрівання відбувається в умовах, коли об'єм залишається постійним ($V = \text{const}$), то відповідна молярна теплоємність називається теплоємністю при постійному об'ємі, або ізохоричною теплоємністю:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V. \quad (5)$$

Якщо під час нагрівання постійним залишається тиск, то теплоємність називається теплоємністю при постійному тиску, або ізобаричною теплоємністю:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P. \quad (6)$$

Для твердих тіл внаслідок малого коефіцієнта теплового розширення теплоємності при постійному тиску та постійному об'ємі практично не відрізняються між собою. Тому молярна теплоємність твердого тіла:

$$C = C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = 3R \approx 25 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (7)$$

де R - універсальна газова стала; $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Відповідно до рівняння (7) молярна теплоємність всіх хімічних простих кристалічних твердих тіл однакова і дорівнює $3R$. Цей закон був встановлений експериментально Дюлонгом і Пті. З цього рівняння слідує, що молярна теплоємність не повинна залежати ні від властивостей речовини, з якої складається кристал, ні від температури. Закон Дюлонга і Пті виконується з достатньо хорошим наближенням для багатьох речовин за кімнатної температури. Зі зниженням температури теплоємності усіх твердих тіл зменшуються, наближаючись до нуля при $T \rightarrow 0$.

Для експериментального визначення теплоємності досліджуване тіло поміщається до калориметра з електричним підігрівом. Якщо температуру калориметра з досліджуваним зразком повільно збільшити від початкової T_0 на ΔT , то енергія електричного струму піде на нагрів зразка та калориметра:

$$IU\tau = m_0 c_0 \Delta T + mc \Delta T + \Delta Q, \quad (8)$$

де I та U - струм та напруга нагрівача; τ - час нагрівання; m_0 та m - маси калориметра та дослідного зразка; c_0 та c - питомі теплоємності калориметра та

дослідного зразка; ΔQ - втрати тепла в теплоізоляції калориметра та у навколишнє середовище.

Для виключення з рівняння (8) кількості тепла ΔQ необхідно за тієї самої потужності нагрівача нагріти порожній калориметр (без зразка) від початкової температури T_0 на ту ж різницю температур ΔT . Втрати тепла в обох випадках будуть практично однакові та дуже малими, якщо температура захисного кожуха калориметра в обох випадках постійна та дорівнює кімнатній:

$$IU\tau_0 = m_0 c_0 \Delta T + \Delta Q_0. \quad (9)$$

З рівнянь (8) та (9)

$$IU(\tau - \tau_0) = mc\Delta T. \quad (10)$$

Рівняння (10) використовується для експериментального визначення питомої теплоємності дослідного зразка. Змінюючи температуру калориметра, необхідно побудувати графік залежності різниці часу нагріву від зміни температури дослідного зразка $(\tau - \tau_0) = f(\Delta T)$, за кутовим коефіцієнтом якого $K_\alpha = mc/IU$ можна визначити питому теплоємність зразка.

Експериментальна установка

Для визначення теплоємності твердих тіл використовується експериментальна установка ФПТ1-8 (рис. 1) [8-9].

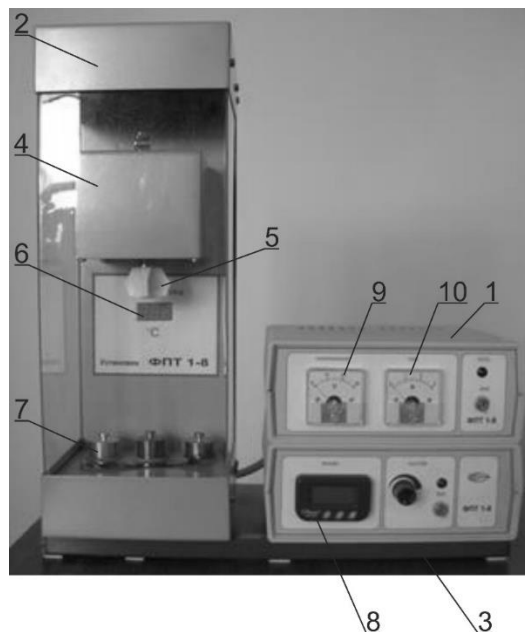


Рис. 1. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ1-8:

- 1 – блок приладний БП-4; 2 – блок робочого елемента; 3 – стійка;
4 – нагрівач; 5 – рукоятка; 6 – цифровий термометр; 7 – дослідні зразки; 8 – секундомір; 9 – вольтметр; 10 – амперметр

Зразки нагріваються у калориметрі, що є латунним корпусом з конічним отвором, куди встановлюється дослідний зразок. Дослідні зразки розміщені у гніздах в блоці робочого елемента. Для видалення нагрітого зразка з калориметра та встановлення зразка у нагрівач використовується рукоятка, що розміщена в спеціальному гнізді поруч з дослідними зразками.

Температура калориметра вимірюється цифровим термометром, який знаходиться у корпусі калориметра. В блоці приладів знаходиться джерело живлення нагрівача, потужність якого встановлюється регулятором «Нагрів». Напруга та струм в ланцюгу нагрівача вимірюється вольтметром та амперметром, що розташовані на передній панелі блока приладів. Час нагріву калориметра вимірюється секундоміром, що розташований в блоці приладів. Секундомір вмикається при підключенні живлення блока приладів.

Порядок виконання роботи

1. Зняти кожух блока робочого елемента пристрою та підвісити його на гвинтах задньої панелі. Увімкнути пристрій тумблером «Вкл».
2. Порожній калориметр щільно закрити кришкою. Увімкнути тумблер «Нагрів». За допомогою регулятора «Нагрів» встановити необхідну напругу у ланцюгу.
3. При температурі калориметра $t_0 = 25^{\circ}\text{C}$ увімкнути відлік часу. Зробити 7-10 замірів часу нагріву порожнього калориметра з інтервалом 1°C . Результати занести у таблицю.

							Таблиця
№ з/п	$U, \text{В}$	$I, \text{А}$	$\Delta T, \text{К}$	$\tau_0, \text{с}$	$\tau, \text{с}$	$\tau - \tau_0, \text{с}$	$c, \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$

4. Вимкнути тумблер «Нагрів», відкрити кришку та охолодити калориметр до початкової температури t_0 .
5. Обертаючи гвинт вліво, помістити в калориметр один з дослідних зразків, що ви взяли за вказівкою викладача. Щільно закрити кришку калориметра та зачекати 3 хвилини для того, щоб температури калориметра та зразка зрівнялись.
6. Увімкнути нагрівач калориметра, встановивши ту ж напругу у ланцюгу, як і під час нагріву порожнього калориметра.

7. Увімкнути відлік часу при тій самій початковій температурі t_0 . Зробити 10 замірів часу τ нагріву калориметра зі зразком через інтервал температури 1°C . Результати занести у таблицю.
8. Регулятор «Нагрів» встановити в ліве положення, вимкнути тумблер «Нагрів», відчинити кришку калориметра. Для видалення зразка з калориметра обернути гвинт вправо, після чого за допомогою держака вийняти нагрітий зразок.
9. Вимкнути пристрій тумблером «Вкл».
10. За результатами вимірювань побудувати графік залежності різниці часу нагріву калориметра зі зразком та порожнього калориметра від зміни температури калориметра $(\tau - \tau_0) = f(\Delta T)$.
11. За графіком $(t - t_0) = f(\Delta T)$ визначити кутовий коефіцієнт $K_\alpha = \frac{mc}{IU}$.
12. Розрахувати питому теплоємність зразка за формулою $C = \frac{IU}{mc} K_\alpha$.
13. Розрахувати теоретичне значення питомої теплоємності за формулою де $c = C/\mu$, де $C = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$, μ - молярна маса зразка (визначити за таблицею Менделєєва).
14. Оцінити похибку результатів вимірювання за формулою:

$$\delta = \frac{|c_{\text{сер}} - c_{\text{теор}}|}{c_{\text{теор}}} 100\%.$$

Контрольні запитання

1. Яка величина називається теплоємністю речовини, питомою та молярною теплоємністю, як вони пов'язані між собою? У яких одиницях СІ вони вимірюються?
2. Який закон лежить в основі класичної теорії теплоємності? Сформулюйте його.
3. В чому особливості теплоємностей твердих тіл? Виведіть формулу для молярної теплоємності твердого тіла.
4. Запишіть та поясніть закон Дюлонга та Пті.
5. Розрахуйте, виходячи з закону Дюлонга та Пті, питомі теплоємності алюмінію $_{23}\text{Al}^{27}$ та заліза $_{26}\text{Fe}^{56}$.
6. У чому полягає метод електричного нагріву для визначення теплоємності твердих тіл?
7. Які температури відносять до високих, а які до низьких під час дослідження теплоємності твердих тіл?

8. Чому під час експерименту нагрівання порожнього калориметра та калориметра зі зразком потрібно здійснювати при одній і тій самій потужності нагрівача?
9. Чим обмежена максимально допустима температура нагрівання калориметра?
10. Назвати основні причини помилок цього методу виміру теплоємності.

Лабораторна робота № 7-3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕНТРОПІЇ

Мета роботи: визначення зміни ентропії твердого тіла під час нагрівання і фазового переходу першого роду на прикладі нагрівання і плавлення олова.

Прилади та приладдя: експериментальна установка ФПТ1-11, електричний нагрівач, блок приладів, цифровий секундомір.

Теоретичні відомості

У формулюванні Клаузіуса ентропія термодинамічної системи є функцією її стану, диференціал якої в оборотному процесі дорівнює відношенню елементарної кількості теплоти δQ , отриманої системою, до її абсолютної температури T :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

Оборотним називають такий процес, при якому система може бути повернена в початковий стан без зміни стану тіл, які оточують систему. Процеси, які не задовольняють цієї умови, називаються необоротними.

Другий закон термодинаміки стверджує, що ентропія ізольованої системи не може зменшуватись за будь-яких процесів, які відбуваються в ній. У разі оборотних процесів вона залишається незмінною, а в разі необоротних – вона збільшується. Ентропія системи є кількісною мірою її розупорядкування. Найбільше значення ентропії відповідає найбільшій мірі безладу системи і такий стан системи, наданий самій собі, є найбільш імовірним. Больцман виявив, що відповідно до визначення Клаузіуса (1) ентропія системи в даному стані може бути подана як

$$S = k \ln W, \quad (2)$$

де k - стала Больцмана, а W - термодинамічна ймовірність (або статистична вага) системи, що дорівнює кількості мікростанів, якими може бути реалізовано даний макростан системи.

Зміну ентропії твердого тіла під час нагрівання і плавлення можна визначити, використовуючи залежність температури тіла T від часу t в процесі його нагрівання, яка при постійній потужності нагрівача має характерний вигляд ламаної лінії (рис. 1). Ділянка I графіка відповідає нагріванню тіла від початкової температури T_0 до температури плавлення T_{Π} , після досягнення якої тіло починає плавитися (ділянка II). Процес плавлення відноситься до фазового переходу першого роду. Такими є фазові перетворення речовини, що супроводжуються поглинанням або виділенням деякої кількості теплоти і зміною питомого об'єму речовини. При незмінному тиску фазові переходи першого роду відбуваються при певній постійній температурі, тобто є ізотермічними.

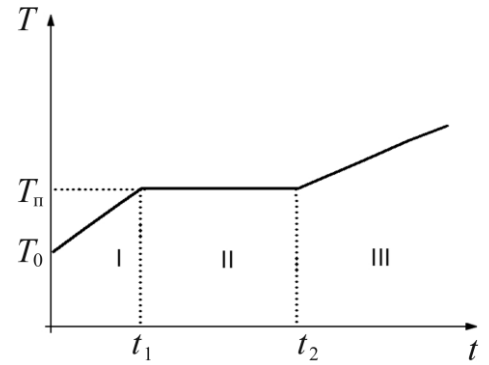


Рис. 1

При нагріванні тіла масою m на dT градусів воно отримує кількість теплоти

$$\delta Q = cm dT, \quad (3)$$

де c - питома теплоємність речовини тіла. При цьому ентропія тіла змінюється на величину

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{cm dT}{T}. \quad (4)$$

Повна зміна ентропії тіла при нагріванні від початкової температури T_0 до температури плавлення T_{Π} знайдеться інтегруванням (4):

$$\Delta S_1 = \int_{T_0}^{T_{\Pi}} \frac{cm dT}{T} = cm \int_{T_0}^{T_{\Pi}} \frac{dT}{T} = cm \ln \frac{T_{\Pi}}{T_0}. \quad (5)$$

Плавлення відбувається при постійній температурі T_{Π} , тому за час плавлення ентропія тіла зміниться на величину

$$\Delta S_2 = \int_0^{Q_{\Pi}} \frac{\delta Q}{T_{\Pi}} = \frac{1}{T_{\Pi}} \int_0^{Q_{\Pi}} \delta Q_{\Pi} = \frac{Q_{\Pi}}{T_{\Pi}}, \quad (6)$$

де Q_{Π} - кількість теплоти, отриманої тілом в процесі плавлення. Її можна визначити через питому теплоту плавлення λ :

$$Q_{\Pi} = \lambda m. \quad (7)$$

Таким чином, сумарне збільшення ентропії тіла при його нагріванні від температури T_0 і подальшим плавленням виявляється рівним

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m \left(c \ln \frac{T_{\Pi}}{T_0} + \frac{\lambda}{T_{\Pi}} \right). \quad (8)$$

Експериментальна установка

Для визначення зміни ентропії при нагріванні і плавленні твердого тіла призначена експериментальна установка ФПТ 1-11, загальний вигляд якої зображений на рис. 2 [8, 9].

Нагрівання тіла відбувається в тиглі за допомогою електричного нагрівача, джерело живлення якого розміщено в блоці приладів, при цьому режим нагріву регулюється ручкою «Нагрів». Температура тіла вимірюється цифровим термометром, розташованим в блоці робочого елемента під кронштейном. Час нагріву вимірюється цифровим секундоміром, розташованим у блоці приладів. Секундомір приводиться в дію при включенні живлення блоків приладів.

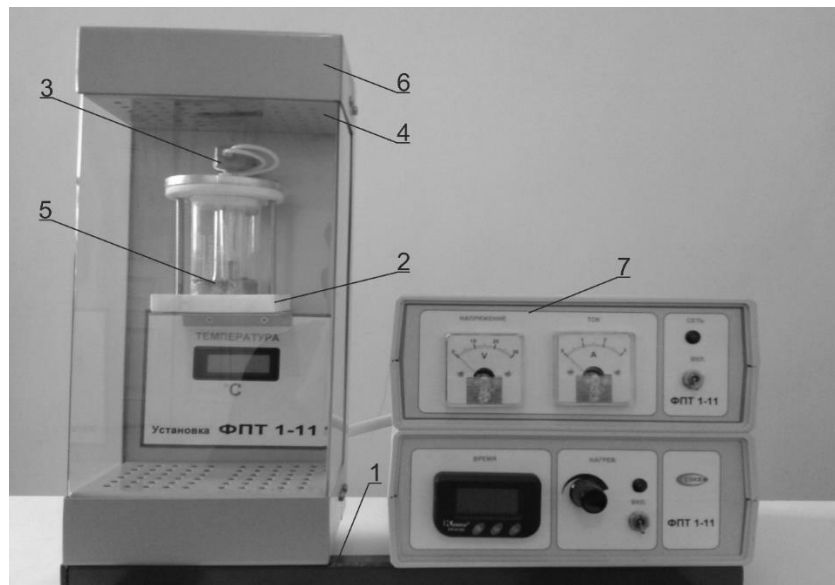


Рис. 2. Загальний вигляд експериментальної установки ФПТ 1 - 11:

- 1 – стійка; 2 – кронштейн; 3 – нагрівач; 4 – датчик температури;
5 – тигель з досліджуванним матеріалом; 6 – блок робочого елемента;
7 – блок приладів

Порядок виконання роботи

1. До початку лабораторного заняття накреслити координатну площину (рис.3).
2. Переконавшись, що тумблер включення нагрівача на блоці приладів вимкнено.

3. Визначити масу олова за формулою $m = \rho V$, де ρ - густина олова ($\rho = 7290 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$), об'єм олова V визначається за допомогою поділок на прозорому тиглі, в якому міститься олово.

4. Включити установку тумблером «Вкл» і визначити за термометром початкову температуру тіла (T_0).

5. Встановити ручкою «Нагрів» номінальну напругу на нагрівачі в межах 20-25 В.

6. Одночасно включити нагрівач і запустити секундомір. Через кожну хвилину вимірювати температуру олова і робити відмітки (точки) на координатній площині до тих пір, поки температура не досягне значення 525 К, після чого вимкнути нагрівач, але, залишивши включеним секундомір, продовжити вимірювання температури через кожну хвилину. Робити це доти, поки температура олова стане рівною 60-70°C, після чого вимкнути нагрівач, секундомір і всю установку.

7. З'єднавши точки, отримати графік залежності температури олова від часу під час нагрівання і охолодження. За графіком визначити температури, що відповідають ділянкам, паралельним осі часу, і за їх середнім значенням встановити температуру плавлення олова T_p .

8. За формулою (8) розрахувати зміну ентропії за час нагрівання і плавлення. Для олова $c = 230 \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}$; $\lambda = 58,6 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

9. Оцінити похибку отриманих результатів.

10. Зробити висновок, в якому проаналізувати отримані результати та зазначити характеристики (ціна поділки, границя вимірювання, тощо) вимірювальних приладів.

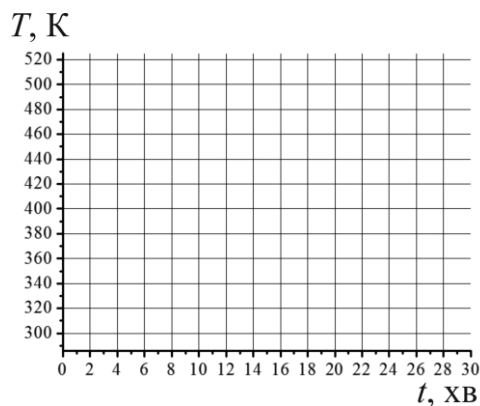


Рис. 3

Контрольні запитання

1. Що таке фазовий перехід першого роду?
2. Що таке ентропія? Який її статистичний зміст?
3. Які процеси називають оборотними і які необоротними?
4. Сформулюйте другий закон термодинаміки.
5. Що таке питома теплоємність і питома теплота плавлення?
6. Які фазові перетворення називають фазовими переходами першого роду?

7. Чому дорівнює зміна ентропії системи під час ізотермічного і адіабатичного процесів?
8. Отримайте формулу, за якою розраховується зміна ентропії тіла в цій роботі.
9. До якої температури можна нагрівати олово під час виконання експерименту?
10. Які основні причини походження помилок під час цього експерименту?

Лабораторна робота № 7-4

ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ЕНТРОПІЇ ПІД ЧАС ІЗОХОРНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ ПОВІТРЯ

Теоретичні відомості

Ентропія - це функція стану системи, яка визначає міру її неупорядкованості.

Властивості ентропії:

- Для оборотного рівноважного циклу $\Delta S = 0$.
- Якщо система виконує необоротний цикл, то ентропія системи зростає: $\Delta S > 0$.
- Ентропія ізольованої системи не зменшується: $\Delta S \geq 0$.
- Ентропія системи дорівнює сумі ентропій окремих її частин:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_N.$$

- Адіабатичний процес є ізоентропійним: $S_1 = S_2$.

Формула Больцмана для ентропії

$$S = k \ln W,$$

де k - стала Больцмана; W - термодинамічна ймовірність.

Зміну ентропії ідеального газу розраховують за формулою

$$\Delta S = \nu \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right).$$

У випадку ізохорного процесу зміна ентропії визначається за формулою

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

З урахуванням рівняння Шарля для ізохорного процесу та наближеного співвідношення для логарифма суми можна отримати розрахункову формулу

$$\Delta S = - \frac{iV\rho g(h_1 - h_2)}{2T}, \quad (1)$$

де i - кількість ступенів вільностей (для повітря дорівнює 1,4); V - об'єм посудини; ρ - густина повітря (1,29 кг/м³); h_1 - початковий тиск водяного

манометра; h_2 - тиск після охолодження повітря в посудині; T - температура повітря.

Експериментальна установка

Для визначення зміни ентропії під час ізохорного процесу використовується експериментальна установка (рис.1) [7-9]. За допомогою насоса в посудину нагнітається повітря. Пробка при цьому закрита. В посудині зростає тиск та температура. Тиск вимірюється водяним манометром. Після припинення накачування в посудині відбувається ізохорний процес зменшення температури газу до значення навколишнього середовища. При цьому зменшується також і тиск. Вимірювання тиску за різницею рівнів води в трубках водяного манометра дозволяє розрахувати зміну ентропії під час ізохорного процесу.

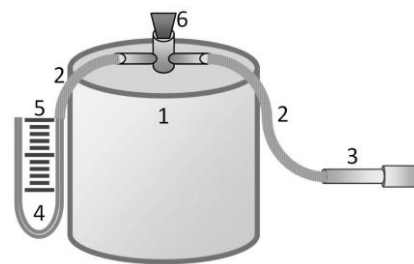


Рис. 1. Експериментальна установка: 1 - посудина; 2 - трубка; 3 - насос; 4 - водяний манометр; 5 - шкала водяного манометра; 6 – пробка

Порядок виконання роботи

1. За допомогою насоса швидко накачати повітря в посудину.
2. Виміряти різницю рівнів води h_1 в трубках водяного манометра, яка пропорційна тиску повітря в посудині.
3. Зачекати декілька хвилин, поки встановиться теплова рівновага між повітрям в посудині та навколишнім.
4. Виміряти різницю рівнів води h_2 в трубках водяного манометра.
5. Виміряти температуру навколишнього середовища T .
6. Результати вимірів занести у таблицю.
7. За формулою (1) розрахувати зміну ентропії.

Таблиця

№ з/п	h_1 , м	h_2 , м	T , К	V , м ³	ΔS , Дж/К	$\Delta S_{\text{сер}}$, Дж/К
1						
2						
...						
10						

Контрольні запитання

1. Що таке ентропія?
2. Який процес є ізоентропійним?
3. Сформулювати теорему Нернста.
4. Записати формулу Больцмана для ентропії.
5. Записати формулу для визначення зміни ентропії при ізотермічному процесі.
6. Записати формулу для визначення зміни ентропії при ізобарному процесі.
7. Записати формулу для визначення зміни ентропії при ізохорному процесі.
8. Записати формулу для визначення зміни ентропії при адіабатному процесі.
9. Навести графік ізоентропійного процесу.
10. Сформулювати другий закон термодинаміки в термінах ентропії.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальний курс фізики : навч. посіб. Київ : Техніка, 2006. Т. 1 : Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. 532 с.
2. Русаков В. Ф., Русакова Н. М. Курс загальної фізики. Молекулярна фізика і термодинаміка : навч. посіб. Вінниця : ДонНУ ім. В. Стуса, 2020. Ч. 2. 109 с.
3. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика : підручник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2013. 584 с.
4. Козицький С. В., Золотко А. Н. Молекулярна фізика. Одеса : Астропринт, 2011. 352 с.
5. Вакалюк В. М., Вакалюк А. В. Курс загальної фізики : навч. посіб. Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2021. Ч. 1 : Механіка; Молекулярна фізика та термодинаміка. 199 с.
6. Галушак М. О. Курс фізики : підручник. Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2017. Кн. 1 : Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. 427 с.
7. Методичні вказівки до фізичного практикуму / О. М. Гулівець та ін. Дніпропетровськ : ДНУЗТ ім. В. Лазаряна, 2005. Ч. 2 : Молекулярна фізика та термодинаміка. 32 с.
8. Методичні вказівки до лабораторного практикуму / уклад.: В. О. Заблудовський та ін. Дніпропетровськ : ДНУЗТ ім. акад. В. Лазаряна, 2015. Ч. 2 : Молекулярна фізика та термодинаміка. 47 с.

Інформаційні ресурси

9. Гулівець О. М. Дистанційний курс в СДН «ЛІДЕР». Молекулярна фізика (STEM–освіта). *Український державний університет науки і технологій*. URL: <https://lider.ust.edu.ua/course/view.php?id=2581> (дата звернення: 12.04.2025).

Навчальне видання

*Гулівець Олексій Миколайович, Волнянський Дмитро Михайлович,
Штапенко Едуард Пилипович, Лучанінова Ольга Петрівна*

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА

Навчальний посібник

Електронне видання

Відповідальний редактор О. М. Гулівець
Комп'ютерна верстка О. М. Гулівець
Дизайн обкладинки О. М. Гулівець

Експертний висновок склала канд. фіз.-мат. наук, доц. Т. Ф. Михайлова

Зареєстровано НМВ УДУНТ (№ 1.822 від 12.05.2025)

Формат 60х84 ¹/₁₆. Ум. друк. арк. 8,49. Обл.-вид. арк. 8,59.
Зам. № 84

Видавець: Український державний університет науки і технологій
вул. Лазаряна, 2, ауд. 2216, ауд. 263 (наукова бібліотека)
м. Дніпро, 49010.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 7709 від 14.12.2022

