

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України

Кафедра фізики і хімії твердого тіла

Фреїк Д.М., Лисак А.В.

Лекції з курсу
«Молекулярна фізика і термодинаміка»
для студентів I курсу
спеціальностей 6.04023 «Фізика», 6.04024 «Прикладна фізика»

Івано-Франківськ
2014

УДК 539.1
ББК 22.371.21
Ф86

*Друкується згідно з рішенням Вченої ради фізико-технічного факультету
ДНВЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
(Протокол №2 від 24.10.2013 р.)*

Рецензенти:

доктор фізико-математичних, професор М.О. Галушак
(ДНВЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» МОН
України);

доктор фізико-математичних, професор І.М. Гасюк
(ДНВЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» МОН
України)

Фреїк Д.М.
Ф86 Молекулярна фізика і термодинаміка. Методичний посібник / Д.М. Фреїк,
А.В. Лисак. – Івано-Франківськ: ДНВЗ «Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника», 2014. – 144 с.

Методичний посібник складений відповідно до навчальних програм з курсу загальної фізики «Молекулярна фізика і термодинаміка». Посібник містить програму курсу, питання на колоквіум, задачі для синтезу та методичні поради для складання іспиту.

Для студентів першого курсу спеціальностей «Фізика» та «Прикладна фізика» вищих навчальних закладів освіти.

УДК 539.1
ББК 22.371.21

© Фреїк Д.М., Лисак А.В., 2014
© ДНВЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника», 2014

Зміст

Лекція 1. Предмет і основні положення молекулярної фізики. Закони ідеального газу.....	4
Лекція 2. Тиск і температура.....	11
Лекція 3. Розподіл Максвелла.....	17
Лекція 4. Розподіл Больцмана.....	31
Лекція 5. Кінетичні характеристики молекулярного руху.....	36
Лекція 6. Процеси переносу.....	41
Лекція 7. Розподіл енергії за ступенями вільності і броунівський рух.....	46
Лекція 8. Перше начало термодинаміки.....	52
Лекція 9. Друге начало термодинаміки.....	58
Лекція 10. Реальні гази.....	68
Лекція 11. Рідини.....	85
Лекція 12. Фазові переходи.....	98
Лекція 13. Рідкі розчини.....	105
Лекція 14. Тверді тіла.....	129
Література	141

Лекція 1. Предмет і основні положення молекулярної фізики. Закони ідеального газу.

План:

- Предмет молекулярної фізики;
- Границі застосування моделі матеріальної точки і абсолютно твердого тіла;
- Модель матеріального тіла;
- Маса атомів і молекул;
- Кількість речовини;
- Основні ознаки агрегатних станів. Динамічний, статистичний і термодинамічний методи опису речовини.

Предмет молекулярної фізики. Молекулярна фізика вивчає будову і властивості речовин на основі їх молекулярної структури.

Молекулярна фізика виходить з того, що довільне тіло - тверде, рідке або газоподібне - складається із величезної кількості молекул, які перебувають у безладному русі, інтенсивність якого залежить від температури.

Молекулярна фізика є науковою основою сучасного матеріалознавства, вакуумної технології, порошкової металургії, холодильної техніки.

Границі застосування моделі матеріальної точки і абсолютно твердого тіла. Модель матеріального тіла.

Матеріальна точка — ідеальне тіло, розміри якого дорівнюють нулю, можна також вважати розміри тіла нескінченно малими в порівнянні з іншими розмірами або відстанями в межах припущень досліджуваної задачі. Положення матеріальної точки в просторі визначається як положення геометричної точки. Практично під матеріальною точкою розуміють масивне тіло, розмірами і формою якого можна знехтувати при розв'язку даної задачі

Обмеженість застосування поняття про матеріальну точку видно з такого прикладу: в розрідженому газі при високій температурі розмір кожної молекули дуже малий у порівнянні з типовою відстанню між молекулами. Здавалося б, їм можна знехтувати і вважати молекулу матеріальною точкою. Однак це не завжди так: коливання і обертання молекули — важливий резервуар «внутрішньої енергії» молекули, «ємність» якого визначається розмірами молекули, її структурою та хімічними властивостями. У хорошому наближенні як матеріальну точку можна іноді розглядати одноатомну молекулу (інертні гази, пари металів, та ін), але навіть у таких молекул при досить високій температурі спостерігається збудження електронних оболонок за рахунок зіткнень молекул, з подальшим світінням.

Абсолютно тверде тіло — тіло, яке ні за яких умов не деформується і

за всіх умов відстань між двома точками якого залишається постійною.

Абстракція абсолютно твердого тіла зручна при розгляді обертового руху. Реальні тіла при обертанні деформуються. Величина цієї деформації залежить від швидкості обертання і від властивостей тіла.

Отже, моделі матеріальної точки і абсолютно твердого тіла незастосовні для вивчення внутрішніх властивостей матеріальних тіл, коли істотні їх структура і рух частин тіла відносно один одного.

Матеріальне тіло — сукупність матеріальних точок.

Моделлю матеріального тіла є сукупність атомів і молекул, властивості, закони руху і взаємодії яких відомі.

Закони ідеального газу. Для вивчення найбільш загальних властивостей термодинамічних систем вводиться модельна термодинамічна система – ідеальний газ. Ідеальний газ, в цьому сенсі, це термодинамічна система, що має найбільш загальні властивості всіх термодинамічних систем.

Ідеальний газ є досить корисним для вивчення найбільш загальних властивостей речовини. При вивченні різних властивостей ця модель корегується відповідним чином. Найбільш проста модель ідеального газу використовується при вивченні загальних властивостей газів. Ця модель повинна мати найбільш характерні властивості присутні газовому стану речовини.

Молекулярно-кінетична теорія свідчить, що при переході речовини в газоподібний стан значно збільшується середня відстань між молекулами і стає значною порівняно з розмірами молекул; руйнуються дальній і ближній порядки в розташуванні молекул і їх рух стає хаотичним; сили взаємодії між молекулами на відстанях, що дорівнюють середнім, стають досить малими. Тому *ідеальний газ* для вивчення поведінки газів - це газ, що складається з матеріальних точок, які рухаються абсолютно хаотично і сили взаємодії між якими відсутні.

Закони ідеальних газів були встановлені дослідним шляхом і мають місце для постійної маси ідеального газу. Термодинамічні процеси, що відбуваються за постійного значення одного з параметрів, називаються *ізопроцесами*.

Ізотермічний процес було досліджено дослідниками Бойлем та Маріоттом. Закон Бойля-Маріотта стверджує, що для постійної маси ідеального газу за сталої температури добуток тиску на об'єм залишається незмінним:

$$P_1V_1 = P_2V_2. \quad (1.1)$$

Графік цього процесу (рис. 1.1), представлений на діаграмах „P-V”, „P-T” або „V-T”, – називається ізотермою.

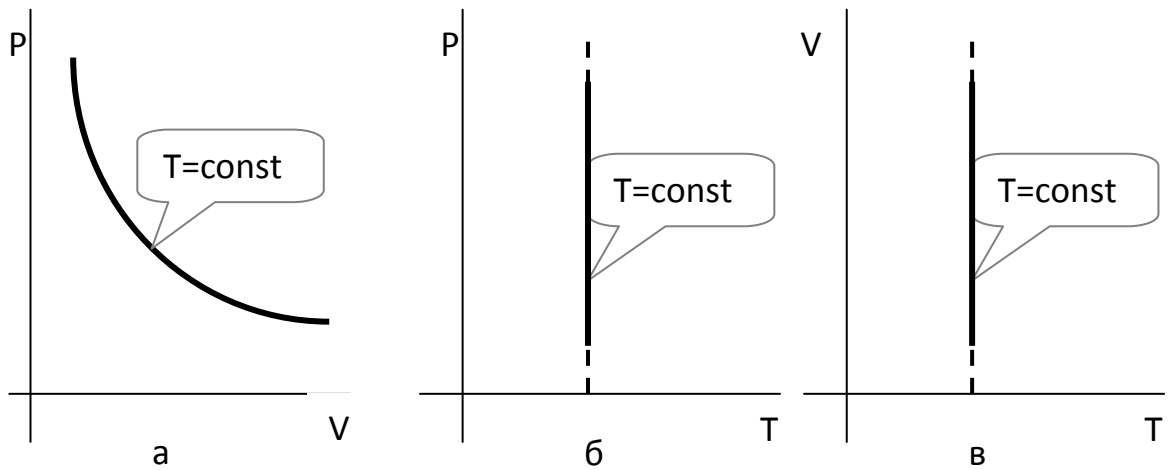


Рис. 1.1

Найбільш вживаним є графік у формі рис. 1.1 а.

Ізобарний (ізобаричний) процес підкоряється *закону Гей Люссака*: для постійної маси ідеального газу за постійного тиску об'єм зростає прямо пропорційно до зростання температури:

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

де $\alpha = \frac{1}{273} \frac{1}{^\circ C}$ – температурний коефіцієнт, сталий для всіх ідеальних газів; V_0 – об'єм газу за нуля градусів температури за Цельсієм. Якщо ввести абсолютну температуру $T = t + 273$ К, то закон Гей Люссака переписеться в компактній формі:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \quad (1.3)$$

Графік цього процесу (рис. 1.2), представлений на діаграмах „P-V”, „P-T” або „V-T”, – називається *ізобарою*.

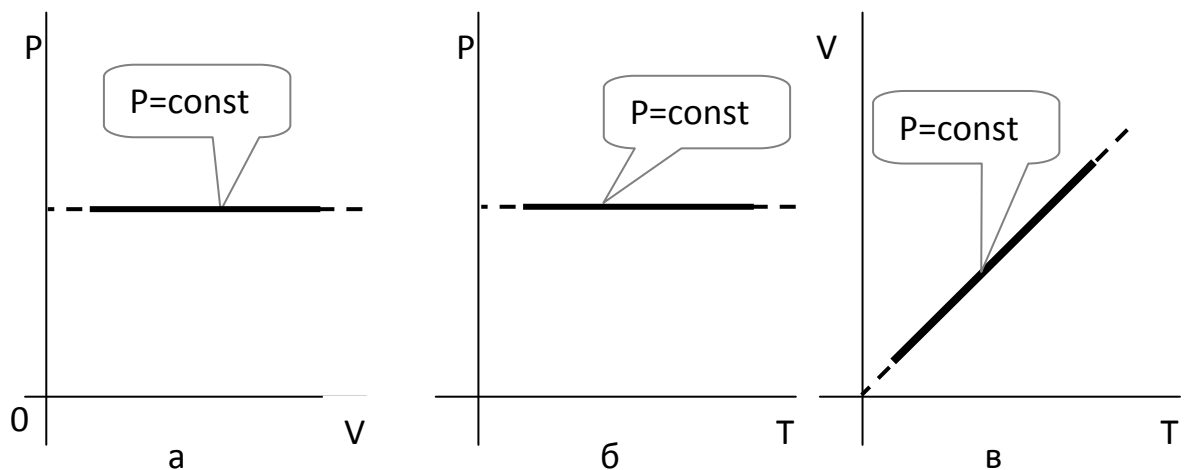


Рис. 1.2

Найбільш інформативним є графік рис. 1.2 в, він свідчить про те, що об'єм ідеального газу за температури, що прагне до абсолютного нуля, також прагне до нуля – за припущенням ідеальний газ складається з матеріальних точок. Реальні гази не можуть мати нульового об'єму, за досить низьких температур газ перестане відповідати умовам ідеального газу.

Ізохоричний (ізохорний) процес підкоряється *закону Шарля*: для постійної маси ідеального газу за постійного об'єму тиск зростає прямо пропорційно до зростання температури:

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

де $\alpha = \frac{1}{273} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ – температурний коефіцієнт, сталий для всіх ідеальних газів; P_0 – об'єм газу за нуля градусів температури за Цельсієм. Якщо ввести абсолютну температуру $T = t + 273$ К, то закон *Шарля* переписеться в компактній формі:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \quad (1.5)$$

Графік цього процесу (рис. 1.3), представлений на діаграмах „P-V”, „P-T” або „V-T”, - називається *ізобарою*.

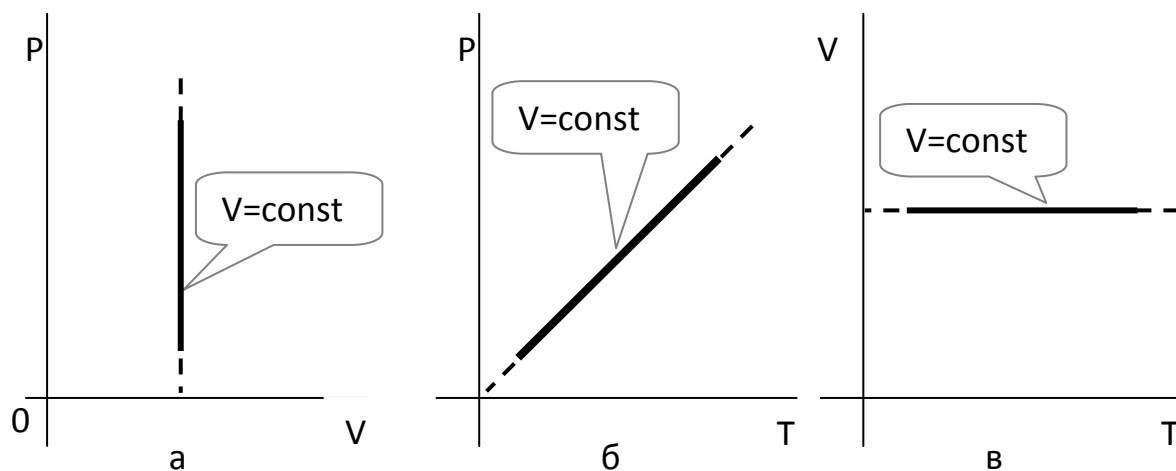


Рис. 1.3

Найбільш інформативним є графік на рис.1.3 б, він свідчить про те, що тиск ідеального газу за температури, що прагне до абсолютного нуля, також прагне до нуля – за припущенням ідеальний газ складається з матеріальних точок, сили взаємодії між якими виключені. Зі зменшенням температури інтенсивність руху молекул зменшується, їх бомбардування стінок посудини

зменшується, а за абсолютного нуля тиск стане нульовим. Реальні гази за досить низьких температур перестають відповідати умовам ідеального газу.

Скориставшись дослідними газовими законами, можна отримати об'єднаний газовий закон, що стверджує: для постійної маси ідеального газу добуток тиску на об'єм віднесений до абсолютної температури залишається незмінним в довільних процесах:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}. \quad (1.6)$$

Виходячи з об'єданого газового закону (1.6), можна отримати рівняння стану ідеальних газів. За нормальних умов (тиск $P_o = 1,015 \cdot 10^5 \text{ Па}$; температура $T_o = 273,15 \text{ К}$) об'єм одного моля ідеального газу $V_o = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ відповідно

$$\frac{P V_M}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} = R; \quad P V_M = R T, \quad (1.7)$$

де $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$ – універсальна газова стала.

Маси атомів і молекул. Кількість речовини. Першою сформульованою теорією молекулярної фізики була молекулярно-кінетична теорія. В основі її лежать слідуєчі положення: 1) всі речовини складаються з атомів та молекул; 2) атоми та молекули знаходяться в безперервному хаотичному тепловому русі; 3) атоми та молекули взаємодіють між собою.

Атомом називається найменша частинка хімічного елемента, що ще зберігає його основні фізичні (спектр електромагнітного випромінення) та хімічні (здатність вступати в хімічні реакції) властивості. *Молекула* – це найменша частинка речовини, що ще зберігає його основні фізичні та хімічні властивості.

Виходячи з закону цілих кратних відношень мас хімічних елементів, що вступили в хімічну реакцію, було встановлено відносні маси всіх атомів. Якщо прийняти за одиницю маси (а.о.м.) $1/12$ маси атому вуглецю $^{12}_6\text{C}$, то маси всіх атомів в а.о.м відомі і занесені в таблицю елементів.

Кількість речовини — фізична величина, що характеризує кількість специфічних однотипних структурних одиниць-елементів (частинок), з котрих складається речовина. Одиниця кількості речовини називається моль.

Кількість речовини, що складається із стількох елементів, що і 12 г вуглецю $^{12}_6\text{C}$, носить назву моль речовини. Це число – число Авогадро

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$. Маса моля речовини, виражена в грамах, чисельно

дорівнює атомній масі елементу вираженій в а.о.м. Виходячи з маси моля, наприклад води - $18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, та з числа Авогадро, оцінимо масу молекули

води, наприклад: $m = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{6.023 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-26}$ (кг). Таким чином, маси атомів та

молекул порядку 10^{-26} кг. Якщо густина води $\rho = 10^3$ кг/м³, то об'єм одного моля води і об'єм що приходить, в середньому, на одну молекулу, можна

визначити: $V_M = \frac{M}{\rho} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 18 \cdot 10^{-6} \frac{м^3}{моль}$; $v = \frac{V_M}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{6.023 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-29} м^3$.

Звідки поперечні розміри атомів та молекул порядку 10^{-10} м. Концентрація атомів в конденсованій речовині, наприклад у воді, порядку 10^{29} м⁻³.

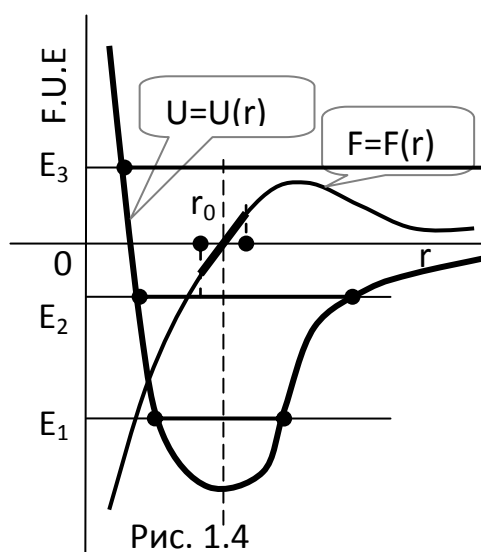


Рис. 1.4

Друге положення молекулярно-кінетичної теорії підтверджується броунівським рухом зважених у рідинах малесеньких частинок речовини процесами випаровування речовин і інше.

Основні ознаки агрегатних станів.

Особливості взаємодії атомів та молекул вивчались як на основі досліджень процесів стискування та розтягування тіл так і на основі сучасних теоретичних досліджень. Характер сил взаємодії між двома атомами (або молекулами) та потенціальної енергії

цієї взаємодії представлений на графіках рис. 1.4. На осі відстаней між атомами вказана точка r_0 , де сили взаємодії дорівнюють нулю, а потенціальна енергія взаємодії сягає свого мінімуму.

Агрегатний стан речовини залежить від температури, або середньої енергії E руху її молекул. Твердий стан речовин відповідає малій енергії руху молекул (E_1 на рис. 1.4). Молекули речовин можуть рухатись тільки в обмеженому інтервалі відстаней навколо деяких рівноважних положень, при цьому зберігається певна форма тіла в цілому.

Із збільшенням температури тіла (енергія руху молекул E_2 на рис. 1.4), енергії руху молекул вистачає, щоб, подолавши сили притягання, час від часу змінювати своє рівноважне положення і так званий ближній порядок, - такий рух молекул відповідає рідкому стану. І, коли енергія руху молекул досить велика (E_3 на рис. 1.4), рух молекул обмежується тільки стінками посудини, - маємо газоподібний стан речовини.

Динамічний, статистичний і термодинамічний методи опису речовини.

Статистичний метод полягає у вивченні властивостей макроскопічних систем на основі аналізу, за допомогою методів математичної теорії ймовірностей, закономірностей теплового руху величезного числа мікрочастинок, що утворюють ці системи.

Динамічний метод опису систем пов'язаний з поданням системи як деякого об'єкта, куди в певні моменти часу можна вводити речовину, енергію та інформацію, а в інші моменти часу - виводити їх. Крім цього, для динамічних систем вводиться поняття «стан системи», яке характеризує її внутрішню властивість.

Термодинамічний метод полягає у вивченні властивостей системи взаємодіючих тіл шляхом аналізу умов і кількісних співвідношень перетворень енергії, що відбуваються в системі.

Термодинамічний метод, на відміну від статистичного, не пов'язаний з будь-якими конкретними уявленнями про внутрішню будову тіл і характер руху утворюючих їх частинок. Термодинамічний метод оперує з макроскопічними характеристиками досліджуваних ним об'єктів, ґрунтуючись на декількох експериментально встановлених положеннях – законах термодинаміки, що мають дуже велику загальність.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Що вивчає молекулярна фізика?
2. У чому суть статистичного та термодинамічного методів?
3. Які основні ознаки агрегатних станів?
4. Чи свідчить молекулярно-кінетична теорія, що при переході речовини в газоподібний стан значно збільшується відстань між молекулами?
5. Скільки молекул або атомів містить 1 моль речовини?

Лекція 2. Тиск і температура.

План:

- Закон Клапейрона-Менделєєва;
- Закон Дальтона. Закон Авогадро;
- Барометрична формула;
- Підймальна сила;
- Вимірювання тиску;
- Молярні і питомі величини;
- Термометричне тіло і термометрична величина;
- Емпірична шкала температур;
- Залежність емпіричної температури від термометричного тіла і термометричної величини;
- Абсолютна термодинамічна шкала температур;
- Нуль Кельвін.

Постановка задачі: $T_{газу} = T_{стінок}$, тобто при відбитті від стінки молекула в середньому не втрачає і не здобуває кінетичну енергію.

Модель: молекули – малі кульки, їхня кількість є дуже великою: $N \gg 1$

$P = (\text{за визначенням}) \frac{dF}{dS} = (\text{через однорідність}) \frac{F}{S} = (\text{за другим законом}$

Ньютона) $\frac{1}{S} \frac{dp}{dt} = (\Delta p_i - \text{імпульс, що його передає стінці } S \text{ одна } i - \text{а молекула}$

газу в одному акті зіткнення з нею, v_i – кількість зіткнень i -ї частинки зі стінкою S за одиницю часу, тобто частота зіткнень) $\frac{1}{S} \sum_i \Delta p_i v_i$;

$\Delta p_i = 2m_i v_{zi}$ (бо дотичний імпульс в пружному зіткненні не змінюється, а нормальна складова імпульсу змінюється на протилежну; це припущення не є принциповим); $v_i = v_{zi} / (2L)$ (немає зіткнень частинок між собою, але їхнє врахування не змінює картини)

$$P = \frac{1}{S} \sum_i 2 m_i v_{zi} \frac{v_{zi}}{2L} = \frac{N}{SL} \frac{2 \sum m_i v_{zi}^2}{N};$$

$$v_z^2 + v_x^2 + v_y^2 = v^2 \Rightarrow \langle v_z^2 \rangle + \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \Rightarrow \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3;$$

цей результат є наслідком хаотичності руху. Отже, $P = (2/3)n \bar{\epsilon}_{ik}$ - основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу, з якого дістаємо ще один фізичний зміст тиску: тиск є мірою густини енергії ($[P] = \text{Дж}/\text{м}^3$).

Але згідно з рівнянням стану ідеального газу $P=nkT \Rightarrow \bar{\varepsilon}_{ik} = 3 \frac{kT}{2} = i \frac{kT}{2}$.

Коефіцієнт Больцмана $k=1,38 \times 10^{-16} \text{ ерг}/^\circ\text{К} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж}/^\circ\text{К}$;

універсальна газова стала $R=8,31 \times 10^7 \text{ ерг}/(^\circ\text{К} \times \text{моль}) = 8,31 \text{ Дж}/(^\circ\text{К} \times \text{моль})$;

число Авогадро $N_A=6,025 \times 10^{23} \text{ 1/моль}$, $R=kN_A$.

Закон Менделєєва-Клапейрона. Рівняння стану довільної маси ідеального газу зв'язує параметри його стану:

$$PV = \frac{m}{M} RT = \nu RT, \quad (2.1)$$

де P – тиск; V – об'єм; T – температура; m – маса; M – молярна маса газу; ν – кількість молів газу; R – універсальна газова стала.

Закон Авогадро: за однакових P і T у рівних об'ємах різних ідеальних газів міститься однакова кількість молекул.

Закон Дальтона: $P=nkT = \frac{N}{V} kT = \frac{\sum N_i}{V} kT = \sum P_i$ – про тиск суміші,

закон парціальних (на відміну від хімічного закону) тисків: тиск суміші дорівнює сумі тисків компонентів.

Барометрична формула — формула, за якою визначають залежність тиску або густини газу від висоти. Ця залежність зумовлена дією поля тяжіння Землі і тепловим рухом молекул газу (повітря). Припускаючи, що газ є ідеальним газом сталої температури, і вважаючи поле тяжіння Землі однорідним, отримують барометричну формулу такого вигляду:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (2.2)$$

де p_0 — тиск на нульовому рівні (на рівні вибою в газових свердловинах, біля поверхні Землі або на рівні моря), Па;

p — тиск на висоті h , м над цією поверхнею, Па;

m — маса молекули (для повітря дорівнює масі молекули азоту), кг;

g — прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$;

k — стала Больцмана, Дж/К;

T — абсолютна температура повітря, К.

Підймальна сила. Простежимо, як виникає підймальна сила в повітрі, використовувана в літальних апаратах легших за повітря. Нехай є жорстка оболонка у формі циліндра, внутрішній вміст якої нас не цікавить. Будемо для визначеності вважати, що бічні стінки циліндра довжиною L розташовані вертикально, а площі верхньої і нижньої основ дорівнюють S .

Якщо концентрацію газу біля нижньої основи циліндра

позначити n_0 , то концентрація біля верхньої основи дорівнює $n_1 = n_0 \exp(-mgL/kT) \approx n_0(1 - mgL/kT)$. Отже, тиск на нижню основу циліндра $p_0 = n_0kT$, більший, ніж тиск $p_1 = n_1kT$ на верхню основу. Різниця сил, створюваних тисками на верхню і нижню основи, і створює підйомну силу

$$F_{\text{під}} = S(p_0 - p_1) = SLn_0mg \quad (2.3)$$

Ця сила дорівнює вазі газу, якщо його об'єм дорівнює об'єму тіла, яке і має бути за законом Архімеда.

Вимірювання тиску. Прилади для вимірювання тиску називають манометрами. У практиці фізичних досліджень в даний час доводиться вимірювати тиски приблизно від 10^{-10} до 10^{11} Па. У різних діапазонах тисків користуються різними методами його вимірювання. Манометри поділяють на дві категорії. До однієї категорії відносять ті, які безпосередньо вимірюють тиск як величину, рівну відношенню сили до площі. Вони є абсолютними приладами і використовуються як первинні. Інші манометри вимірюють безпосередньо не тиск, а деяку пов'язану з тиском величину. Такі манометри називаються вторинними.

В області низького тиску (приблизно нижче 100 Па) використовуються в основному вторинні манометри. Серед них відзначимо іонізаційні і термоелектричні.

В області атмосферного тиску використовуються рідинні манометри у вигляді U-подібних трубок, в одному коліні якої високий вакуум. Манометри використовувані для вимірювання атмосферного тиску, називаються барометрами. Рідинні манометри є первинними приладами, і тиск ними вимірюється з великою точністю.

Із первинних манометрів для великих тисків в першу чергу необхідно відзначити поршневі манометри. У рідину, що знаходиться під поршнем, за законом Паскаля, передається вимірюваний тиск. Якщо площа поршня невелика, то навіть при дуже великому тиску діюча на поршень сила може бути урівноважена іншою силою, значення якої відомо. Це дозволяє відразу ж визначити тиск. Поршневі манометри служать зазвичай для градування вторинних манометрів високих тисків, серед яких найбільше поширення має манометр Бурдона. У ньому використовується наступне явище: якщо тиск рідини в порожнині зігнутої трубки підвищувати, то трубка прагне випрямитися, тобто її кінці рухаються один відносно одного. Це відносний рух однозначно пов'язаний з тиском рідини в порожнині трубки і, очевидно, може бути використаний для вимірювання тиску.

Молярні і питомі величини. У молекулярній фізиці величини дуже часто відносять або до молю речовини, або до маси. У першому випадку

вони називаються молярними, у другому – питомими. Молярні величини зазвичай, але не завжди, відзначаються індексом « μ ». Наприклад, V_μ – молярний об'єм, але молярна газова стала R пишеться без індекс. А питомі величини позначаються тією ж буквою, що і сама величина, але курсивом.

У багатьох випадках формули мають однаковий вигляд як для молярних величин, так і для питомих. Тому немає необхідності їх виписувати двічі і, крім того, недоцільно формули ускладнювати індексами. Тому там, де це не може викликати плутанини, формули будуть виписуватися відповідними літерами без індексу « μ », причому залежно від обставин такі формули можна розуміти як формули для питомих величин, або для молярних, або просто для довільних. Однак, де є ризик плутанини, характер величини буде явно виражений її позначенням.

Термометричне тіло і термометрична величина. Емпірична шкала температур. *Температура* характеризує ступінь нагрятості тіла. Тіло, обране для виміру «нагрятості», називається *термометричним тілом*, а величина, за допомогою якої вимірюється «нагрятість», називається *термометричною величиною*. Термометричним тілом може бути, наприклад, рідина або газ, для якого відома залежність зміни його об'єму від температури.

Емпірична шкала – це температурна шкала, встановлена за допомогою термометричного тіла.

Залежність температури від термометричної тіла і термометричної величини. Виберемо термометричне тіло (наприклад, залізний дріт) і термометричну величину (наприклад, її довжину) і побудуємо конкретну шкалу температур (наприклад, шкалу Цельсія). Поряд з цим виберемо інше термометричне тіло (наприклад, мідний дріт) і з тією ж термометричною величиною (її довжиною) побудуємо також шкалу Цельсія. За допомогою цих термометричних тіл вимірюємо «нагрятість» якого-небудь тіла. Для однієї і тієї ж «нагрятості» ми, взагалі кажучи, отримаємо різні температури. Це обумовлюється тим, що залежність довжини тіл від «нагрятості» у різних тіл різна. Тому значення температури для однієї і тієї ж шкали температур залежить від термометричного тіла. Якщо фіксувати термометричне тіло і шкалу температур, а змінювати термометричну величину, за допомогою якої вимірюється температура, то при даній «нагрятості» також будуть виходити, взагалі кажучи, різні температури. Отже, температура залежить і від вибору термометричної величини.

Експериментально це було встановлено на початку XIX в. англійським хіміком

Тому необхідно раз і назавжди домовитися про вибір термометричного тіла і термометричної величини. В принципі це можна зробити довільно, але

фактично при виробленні угоди необхідно взяти до уваги зручність і точність вимірювань, відтворюваність термометричного тіла і результатів вимірювань, інтервалу «нагрітості», в якому термометричне тіло може використовуватися, і т. д.

Якщо всі ці умови взяти до уваги, то ми однозначно приходимо до ідеального газу як до термометричного тіла.

Абсолютна термодинамічна шкала температур. Нуль Кельвін. В СІ домовились шкалу температур визначати за однією реперною точкою, у якості якої взята потрійна точка води Температура потрійної точки води прийнята, за визначенням, рівна 273,16 К. Одиниця температури визначається як 1/273,16 температурного інтервалу між потрійною точкою і точкою абсолютного нуля температур, яка, однак, є не реперною точкою, а температурою на 273,16 К нижче температури потрійної точки води. Вибравши ідеальний газ як термометричне тіло, можна визначити температуру за формулою

$$T = \frac{273,16}{p_0} p, \quad (2.4)$$

де p_0 - тиск газу при температурі потрійної точки води, p - його тиск при вимірюванні температурі. Об'єм газу V при вимірюванні має бути постійним. Визначена таким чином шкала температур називається **термодинамічною шкалою температур**.

Абсолютна температура позначається здебільшого великою латинською літерою T й вимірюється в Кельвінах. Поняття абсолютної температури ввів В. Томсон (Кельвін). Абсолютна температурна шкала позначається літерою K .

Абсолютний нуль температури — початок відліку абсолютної температури за термодинамічною шкалою (0 «нуль» за шкалою Кельвіна). Абсолютний нуль температури на 273,16 К нижчий за температуру потрійної точки води (або на 273,15 °С нижчий за нуль температури за шкалою Цельсія).

Температура, при якій значна молекулярна діяльність припиняється. Найнижча можлива температура, при якій, за законом Гей-Люссака, тиск ідеального газу дорівнював би нулеві, бо при абсолютному нулі тепловий рух молекул тіла настільки слабкий, що енергія не може передаватися іншим тілам, при прямуванні температури системи до абсолютного нуля температури, до нуля прямують і її ентропія, теплоємність, коефіцієнт теплового розширення. При абсолютному нулі температури припиняються хаотичні рухи атомів, молекул, електронів, що визначають температуру системи, але залишаються їхні регулярні рухи, що описуються квантовою

механікою, наприклад нульові коливання атомів у ґратці, з якими зв'язана нульова енергія.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Формула, за якою визначають залежність тиску або густини газу від висоти.
2. Яка фізична величина характеризує ступінь нагрітості тіла?
3. Що таке абсолютна термодинамічна шкала температур? Нуль Кельвін?
4. Чи залежить температура від термометричної тіла і термометричної величини?
5. Зміст понять «питома величина» і «молярна величина».

Лекція 3. Розподіл Максвелла.

План:

- Розподіл молекул за швидкостями;
- Середня кінетична енергія молекул;
- Вивід розподілу Максвелла. Характерні швидкості розподілу Максвелла;
- Частота ударів молекул об стінку;
- Число молекул у різних ділянках розподілу Максвелла;
- Експериментальна перевірка розподілу Максвелла;
- Принцип детальної рівноваги.

Розподіл молекул за швидкостями. У стані статистичної рівноваги в ідеальному газі, яка настає внаслідок зіткнень молекул між собою, встановлюється розподіл молекул за швидкостями, що не змінюється з часом. Визначити, яким буде цей розподіл — одна із задач статистичної фізики.

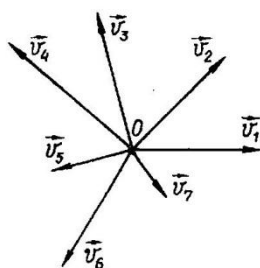


Рис. 3.1.

Розглянемо спочатку суть задачі про розподіл. На перший погляд здасться, що знайти розподіл молекул за швидкостями означає перерахувати кількість молекул, які мають певні строго визначені швидкості. Така постановка задачі не є коректною. По-перше, тому що подібні підрахунки практично здійснити неможливо, а по-друге, швидкість молекул є неперервною величиною і вказати точне значення швидкості неможливо. Тому задача про розподіл формулюється так: скільки з усіх наявних молекул мають швидкості, значення яких лежать у певному інтервалі швидкостей в околі заданої швидкості?

Нехай у закритій посудині є велика кількість n молекул ідеального газу, на які не діють зовнішні силові поля. Від довільної точки простору O , як початку координат, відкладемо вектори швидкостей усіх молекул газу, які вони мали в момент часу t : $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n$ (рис. 3.1). Кінці цих векторів називають швидкісними, або зображувальними точками. Сукупність усіх швидкісних точок утворює тривимірний простір, який називають простором

швидкостей. У цьому просторі можна ввести прямокутні координатні осі. Координатами довільної швидкісної точки будуть проекції v_x, v_y, v_z вектора \vec{v} на ці осі. У цьому разі визначення швидкостей молекул газу рівноцінне визначенню положення їхніх швидкісних точок у просторі швидкостей. Тоді з динамічної точки зору задача про розподіл молекул за швидкостями зводиться до визначення положення швидкісних точок у просторі швидкостей у довільний момент часу. Однак задача з дуже великим числом молекул динамічними методами, як уже зазначалося, не може бути розв'язана. Це суто статистична задача, яку можна описати лише на основі ймовірнісних понять.

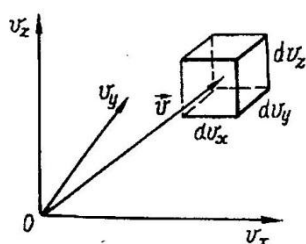


Рис. 3.2

Виділимо у просторі швидкостей фізично нескінченно малий елемент об'єму, який має, наприклад, форму прямокутного паралелепіпеда з ребрами dv_x, dv_y, dv_z і з центром у точці з координатами v_x, v_y, v_z (рис. 3.2). Припустимо, що в об'ємі $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ виділеного паралелепіпеда міститься dn швидкісних точок. При зіткненнях молекул їхні швидкості постійно змінюються за модулем і напрямом. Це означає, що кількість швидкісних точок в об'ємі $d\omega$ увесь час змінюється. Щоб ці зміни були відносно малими, об'єм $d\omega$ повинен бути обраний таким, щоб у ньому містилася досить велика кількість швидкісних точок. Тоді на їхньому фоні зміни становитимуть малу величину. За цієї умови кількість швидкісних точок dn в об'ємі $d\omega$ рівноважному стані змінюватиметься відносно мало, коливаючись навколо деякою середнього значення $\langle dn \rangle$. При цьому середні значення $\langle dn \rangle$ підпорядковуватимуться певним статистичним закономірностям (рух кожної частинки виявить ознаки випадкового процесу). З іншого боку, $\langle d\omega \rangle$ повинен бути настільки малим, щоб розподіл швидкісних точок у просторі швидкостей міг бути описаний досить детально і щоб величини $dv_x, dv_y, dv_z, d\omega$ і dn можна було вважати нескінченно малими. З газом у звичайних умовах ці вимоги можуть бути забезпечені практично завжди внаслідок великої кількості молекул у порівняно малих об'ємах.

Розглянемо ймовірність dW віднайти швидкісну точку з заданою швидкістю \vec{v} в області, яка визначається малим інтервалом швидкостей $d\vec{v}(\vec{v}; \vec{v} + d\vec{v})$ вважаючи, що макроскопічна система набула рівноважного стану. Векторний інтервал $(\vec{v}; \vec{v} + d\vec{v})$ еквівалентний трьом координатним інтервалам у просторі швидкостей $(v_x; v_x + dv_x), (v_y; v_y + dv_y), (v_z; v_z + dv_z)$ вимірюється об'ємом $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ паралелепіпеда, зображеного на рис.3.2. Оскільки рівноважний стан встановився, то dW буде змінюватись з часом і залежатиме лише від об'єму $d\omega$ та його положення в просторі швидкостей.

Отже, dW буде прямо пропорційною $d\omega$:

$$dW = \frac{dn}{n} = f(\vec{v})d\omega. \quad (3.1)$$

Величину $f(\vec{v})$ називають *функцією розподілу* молекул за швидкостями, або інакше, густиною ймовірності розподілу швидкісних точок молекул у просторі швидкостей. Якщо dn проінтегрувати по всьому швидкісному простору, то дістанемо загальну кількість молекул n . Звідси випливає умова нормування, яку повинна задовольняти функція $f(\vec{v})$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v})d\omega = 1. \quad (3.2)$$

Умова нормування фізично означає, що хоча ймовірність знайти молекулу з більшою або меншою швидкістю не однакова, але ймовірність знайти її рухомою з будь-якою швидкістю дорівнює одиниці, тобто є достовірною подією.

Рівність (3.1) визначає середнє число молекул $\langle dn \rangle$ з усіх n , компоненти швидкостей яких знаходяться в межах v_x і $v_x + dv_x, v_y$ і $v_y + dv_y, v_z$ і $v_z + dv_z$

Функція $f(\vec{v})$ описує лише ймовірний розподіл молекул за швидкостями і змінюється неперервно зі зміною \vec{v} . Зазначимо, що при прямуванні $d\omega$ до нуля також і dn прямує до нуля. Це означає, що ймовірність молекул мати цілком визначену швидкість дорівнює нулю. Мова може йти лише про середнє число молекул в елементарному об'ємі швидкісного простору $d\omega$.

Функція розподілу може стосуватися довільної неперервно змінної випадкової величини: швидкості, координати, імпульсу, моменту кількості руху, енергії тощо. Якщо мова йде про векторну величину, наприклад швидкість \vec{v} , то ймовірність знайти задану швидкість означає знайти кожен з її проєкцій в інтервалі dv_x, dv_y, dv_z , в околі відповідних значень

компонент. Іншими словами, кінець вектора швидкості повинен знаходитись у межах паралелепіпеда з сторонами dv_x, dv_y, dv_z побудованого біля точки з координатами v_x, v_y, v_z (див. рис. 3.2).

Із принципу рівноймовірності напрямів руху молекул (напрями рухів нічим не виділені, отже, силових полів немає) випливає, що функція розподілу не буде залежати від кутових змінних вектора \vec{v} , які визначають куди летить молекула, а залежатиме лише від модуля швидкості $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, тобто

$$f(\vec{v}) = f(v).$$

Таким чином, молекули з довільним напрямом руху повинні зустрічатись однаково часто.

Оскільки молекули під час теплового руху переміщуються в усіх напрямках з довільними швидкостями, то можна припустити, що ймовірність віднайти молекулу, яка рухається вздовж осі OX з швидкістю v_x , зовсім не залежить від того, які проекції її швидкості на інші осі. Це стосується й напрямів руху молекули вздовж осей OY та OZ . З точки зору теорії ймовірності це означає, що три випадкові події (виявлення різних значень трьох компонент швидкості) є взаємно незалежними, і, отже, для них справджується теорема добутку ймовірностей:

$$dW(v) = dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z). \quad (3.3)$$

Вивід розподілу Максвелла. У 1859 р. Д. Максвелл уперше встановив закон розподілу молекул ідеального газу за швидкостями для макроскопічної фізичної системи, яка знаходиться в статистичній рівновазі, без врахування дії зовнішніх потенціальних патів. Задача полягала у визначенні $f(\vec{v})$.

Позначимо v_x, v_y, v_z — компоненти швидкості у напрямках осей OX, OY, OZ швидкісного простору. Тоді

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Швидкісний простір вважатимемо ізотропним. Із загальної кількості n молекул макроскопічної системи dn_x матимуть у напрямі OX швидкості числові значення яких лежать в інтервалі v_x і $v_x + dv_x$. Тоді можна записати

$$\frac{dn_x}{n} = f(v_x)dv_x.$$

Аналогічні рівняння запишемо і для напрямів осей OY та OZ :

$$\frac{dn_y}{n} = f(v_y)dv_y, \quad \frac{dn_z}{n} = f(v_z)dv_z.$$

Як уже зазначалося (формула (3.3)), імовірність складної події взаємно незалежних подій дорівнює добутку ймовірностей окремих подій. Отже, ймовірність того, що швидкість молекули перебуває в інтервалі v і $v + dv$

$$dW = \frac{dn_x}{n} \frac{dn_y}{n} \frac{dn_z}{n} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z. \quad (3.4)$$

З іншого боку (формула (14.42)),

$$dW = \frac{dn}{n} = f(\vec{v})d\vec{v}.$$

Звідси

$$f(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z). \quad (3.5)$$

У стані статистичної рівноваги розподіл молекул за швидкостями не змінюється з часом. Значення ймовірності dW не залежатиме від напрямку. Звідси можна зробити висновок, що незмінним буде добуток функцій розподілу, які визначають імовірність. Отже, можна записати

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = const,$$

або

$$d(f(v_x)f(v_y)f(v_z)) = 0.$$

Тобто

$$f'(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x + f(v_x)f'(v_y)f(v_z)dv_y + f(v_x)f(v_y)f'(v_z)dv_z = 0.$$

Поділивши цей вираз на константу $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$, дістанемо

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)}dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)}dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)}dv_z = 0 \quad (3.6)$$

Оскільки швидкості молекул у всіх напрямках рівноймовірні, то внаслідок зіткнень при зміні компонент v_x, v_y, v_z , результуюча швидкість v не зміниться, тобто

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = const. \quad (3.7)$$

Продиференціюємо цей вираз:

$$v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z = 0. \quad (3.8)$$

Помноживши (3.8) на поки що невизначений множник λ і почленно додавши до рівняння (3.6), дістанемо

$$\left(\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right) dv_x + \left(\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left(\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z = 0. \quad (3.9)$$

Рівняння (3.9) виконуватиметься лише тоді, кати кожен доданок у дужках дорівнюватиме нулю (dv_x, dv_y, dv_z не дорівнюють нулю):

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0; \quad \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y = 0; \quad \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z = 0.$$

Проінтегрувавши наведені рівняння, дістанемо

$$\ln f(v_x) = -\frac{\lambda}{2} v_x^2 + C,$$

Або

$$f(v_x) = C e^{-\frac{\lambda}{2} v_x^2}; \quad f(v_y) = C e^{-\frac{\lambda}{2} v_y^2}; \quad f(v_z) = C e^{-\frac{\lambda}{2} v_z^2} \quad (3.10)$$

Визначимо сталу інтегрування C . Оскільки $dW_x = \frac{dn_x}{n} = f(v_x) dv_x$, то,

підставляючи замість $f(v_x)$ його значення $C e^{-\frac{\lambda}{2} v_x^2}$ і інтегруючи за всіма можливими швидкостями від $-\infty$ до $+\infty$, дістаємо $dW_x = 1$ (умова нормування):

$$W_x = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2} v_x^2} dv_x = 1; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2} v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}}.$$

Звідси

$$C = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}.$$

Тоді

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{\lambda}{2} v_x^2}; \quad f(v_y) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{\lambda}{2} v_y^2};$$

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{\lambda}{2} v_z^2}. \quad (3.11)$$

Підставивши ці значення в (3.4), дістанемо

$$dW = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z.$$

Перейдемо до сферичної системи координат:

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi; \quad v_y = v \sin \theta \sin \varphi; \quad v_z = v \cos \theta.$$

Добуток $dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$. Тоді для ймовірності dW дістанемо

$$dW = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Проінтегрувавши цей вираз по φ в межах від 0 до 2π і по θ в межах від 0 до π , дістанемо

$$dW = f(v)dw = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\lambda}{2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2}v^2} v^2 dv \quad (3.12)$$

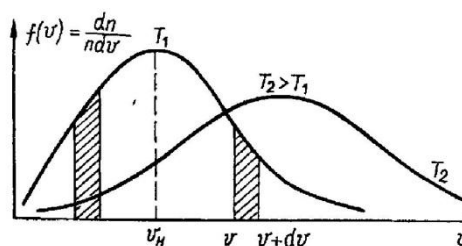


Рис. 3.3

Якщо побудуємо графік залежності функції розподілу $f(v)$ від швидкості v , то дістанемо криву з максимумом (рис. 3.3). Це означає, що в рівноважному стані найбільше молекул газу мають швидкості, близькі до найбільш імовірної. Її позначають v_H . Цій швидкості відповідає максимум на кривій розподілу. З іншого боку, в точці максимуму $\frac{df(v)}{dv} = 0$. З цієї умови визначимо константу λ . Продиференціювавши вираз (3.12), дістанемо

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\lambda}{2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2}v^2} (2v_H - \lambda v_H^3) =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\lambda}{2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2}v_H^2} v_H (2 - \lambda v_H^2) = 0.$$

Звідси

$$\lambda = \frac{2}{v_H^2}.$$

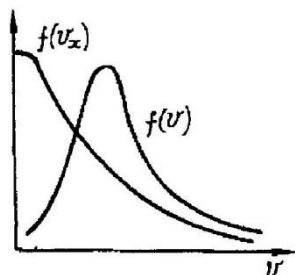


Рис.3.4.

Підставивши значення λ у формулу (3.11), отримаємо функції розподілу швидкостей молекул за компонентами. Для напрямку осі Ox

$$f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_H} e^{-\frac{v_x^2}{v_H^2}} \quad (3.13)$$

Підставивши λ у формулу (3.12), дістанемо функцію розподілу молекул за швидкостями (функцію розподілу Максвелла):

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_H^3} e^{-\frac{v^2}{v_H^2}} v^2. \quad (3.14)$$

Графіки функцій розподілу (3.13) і (3.14) зображено на рис.3.4.

На основі закону збереження енергії і пропорційності кінетичної енергії теплового руху молекул абсолютній температурі у статистичній фізиці доводиться, що

$$m_0 \frac{v_H^2}{2} = kT.$$

Отже

$$v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Підставляючи значення v_H у формулу (3.14), дістанемо

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2. \quad (3.15)$$

Формулу Максвелла, що визначає відносну кількість молекул, швидкості яких лежать у межах v і $v + dv$ запишемо так:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (3.16)$$

Розподіл Максвелла має фундаментальне значення для молекулярної теорії газів. Загальну теорію статистичних властивостей фізичних систем розвинули Больцман та Гіббс.

Розподіл Максвелла — це перший приклад статистичного закону в науці. Дж. Максвелл усвідомив, що випадковий рух окремих молекул підпорядкований певному статистичному закону.

Проаналізуємо розподіл Максвелла на графіку (див. рис. 3.3).

Функція розподілу $f(v) = 0$ при $v=0$ і прямує до нуля при $v \rightarrow \infty$. Це означає, що в газі немає нерухомих молекул, а також свідчить про те, що ймовірність наявності молекул з $v \rightarrow \infty$ близька до нуля. Функція розподілу має максимум при швидкості v_H . Досліджуючи формулу (3.16) на максимум, дістаємо

$$v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \quad (3.17)$$

Крива розподілу Максвелла вказує на те що в газ найбільша частина молекул рухається з швидкостями, значення яких близькі до v_H . Звичайно, ймовірність того, що молекула рухається з точно заданою швидкістю ($v=v_H$, $dv=0$), дорівнює нулю. Крива Максвелла асиметрична.

Вона круто піднімається з боку малих значень v . досягає максимуму при $v=v_H$ повільніше спадає в бік більших значень v .

Користуючись кривою Максвелла, можна графічно визначити відносне число молекул dn/n , швидкості яких лежать у заданому інтервалі від v до $v+dv$. На рис. 3.3 площі заштрихованих криволінійних трапецій зображують ці числа для однакових інтервалів dv . Величини цих площ показують, що коли початок інтервалу знаходиться ближче до v_H то й сама площа в цьому разі буде більшою, а отже, й імовірність наявності молекул у цьому інтервалі швидкостей стане більшою. Якщо визначати площу, обмежену кривою розподілу і віссю абсцис, то дістанемо сумарне відносне число молекул, тобто одиницю.

Таблиця

$v, \text{ м/с}$	$v + \Delta v, \text{ м/с}$	$\frac{\Delta n}{n} 100\%$
0	100	1.4
100	200	1,1
200	300	16.7
300	400	21.5
400	500	20.3
500	600	15.1
600	700	9,2
700	—	7,7

Щоб мати більш конкретне уявлення про характер закону розподілу Максвелла, як приклад розглянемо розподіл швидкостей молекул кисню при 0°C (табл.). З таблиці видно, що близько $3/4$ молекул мають швидкості від 200 до 600 м/с, тільки $1/7$ — швидкості, які менші від 100 м/с, і $1/6$ — швидкості, більші від 600 м/с. З підвищенням температури максимум на кривій розподілу Максвелла зміщується вздовж осі абсцис вправо. Це природно, бо $v_H \approx \sqrt{T}$. Оскільки площа, обмежена кривою Максвелла і віссю абсцис, повинна при цьому залишатися незмінною, то ордината, що відповідає максимуму кривої, зменшується (крива розподілу стає більш пологою). Одночасно максимум кривої стає не різко вираженим, а більш

"розмитим". При цьому також права гілка кривої розміщується вище, а ліва — нижче (див. рис. 3.3).

Все свідчить про те, що з підвищенням температури розподіл стає більш рівномірним, а також збільшується число молекул, швидкості яких перевищують v_n і зменшується кількість молекул з малими швидкостями. Останній результат пояснює вплив температури на деякі фізико-хімічні процеси. Наприклад, прискорення хімічних реакцій при нагріванні сумішей, що реагують, значною мірою визначається збільшенням кількості молекул, що мають швидкості, які перевищують деяку характерну величину.

Характерні швидкості розподілу Максвелла. Закон Максвелла дає змогу обчислити $\langle v \rangle$ та $\langle v_{кв}^2 \rangle$. Згідно з означенням

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \sum_i v_i,$$

або

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v dn. \quad (3.18)$$

Оскільки $dn = n f(v) dv$, то

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v n f(v) dv = \int_0^{\infty} v f(v) dv.$$

Підставляючи з (3.15) значення $f(v)$ дістанемо

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv. \quad (3.19)$$

Враховуючи, що $v dv = \frac{1}{2} d(v^2)$, дістанемо

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

Введемо нову змінну $z = \frac{m_0 v^2}{2kT}$ Тоді дістанемо

$$\int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} d(v^2) = \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^2 \int_0^{\infty} z e^{-z} dz.$$

Інтегрування по частинах дає

$$\int_0^{\infty} z e^{-z} dz = 1.$$

Тому

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} 2 \left(\frac{kT}{m_0} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (3.20)$$

Аналогічно можна дістати вираз для середньої квадратичної швидкості молекул

$$\langle v_{кв}^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v^2 dn = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv.$$

Підставивши значення $f(v)$, дістанемо

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

Інтегруванням по частинах знайдемо, що

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = \frac{3}{8} \left(\frac{2kT}{m_0} \right)^{5/2} \sqrt{\pi}.$$

Отже.

$$\langle v_{кв}^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}, \quad \langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (3.21)$$

Порівнюючи вирази (3.20), (3.21), (3.17), маємо

$$\langle v_{кв}^2 \rangle : \langle v \rangle : v_n \approx 1,2 : 1,1 : 1.$$

Отже $\langle v_{кв}^2 \rangle > \langle v \rangle > v_n$ причому $\langle v_{кв}^2 \rangle$ на 9 % більша від $\langle v \rangle$ та на 22 % більша від v_n .

У законі Максвелла (14.57) функція розподілу залежить від природи газу та його температури. Увівши до розгляду так звану відносну швидкість $u = v/v_n$ де v — задана швидкість молекули, а v_n — найбільш імовірна швидкість при даній температурі, дістанемо універсальне рівняння, яке не залежить від природи газу та температури,

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2. \quad (3.22)$$

Ця форма запису закону розподілу Максвелла є досить зручною для розв'язування різних задач, пов'язаних з розподілом молекул за швидкостями.

Число молекул в різних ділянках розподілу Максвелла.

Якщо щільність молекул n_0 , то число $N(v_1, v_2)$ молекул, швидкості яких розподілені між v_1 і v_2 , дорівнює

$$N(v_1, v_2) = n_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{v_1/v_n}^{v_2/v_n} e^{-u^2} u^2 du$$

Таким чином, більша частина всіх молекул має швидкості в порівняно невеликому інтервалі близько найімовірнішої, а молекул зі значними швидкостями порівняно з найімовірнішою дуже мало.

Експериментальна перевірка закону розподілу Максвелла

Для експериментальної перевірки закону розподілу Максвелла користуються молекулярними пучками. У перших дослідах Штерна з молекулярними пучками було показано, що число молекул металу $n(v)$, які мають швидкості від v до $v+dv$, описується максвеллівським розподілом.

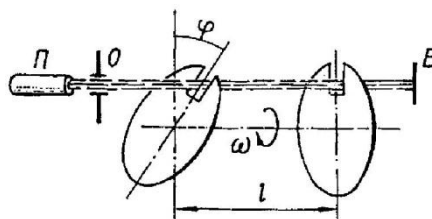


Рис. 3.5.

Більш досконалу перевірку розподілу Максвелла провели Елдрідж у 1927 р. та Ламмерт у 1929 р. Ідея дослідів така. У вакуумній камері обертаються на спільній осі два круглих диски з радіальними прорізами, які зміщені один відносно одного на кут φ (рис. 3.5). На диски спрямовується молекулярний пучок, який створюється при розігріванні та випаровуванні речовини. У дослідах Ламмерта було використано ртуть. Пучок перед цим проходить діафрагму O . Очевидно, що тільки ті молекули, які пройшли через перший диск, досягнуть екрана E і зможуть пройти через проріз другого диска. Це стає можливим, коли час проходження молекулами відстані між дисками $t_1=l/v$ дорівнює часу повороту дисків на кут φ ($t_2=\varphi/\omega$). При збільшенні швидкості обертання дисків через прорізи пройдуть молекули з більшою швидкістю. Змінюючи швидкість обертання дисків ω , можна виділити довільний інтервал спектра швидкостей молекул. Для підвищення інтенсивності картини на екрані-детекторі кожен з цих дисків мав по 50 прорізів. Вимірюючи після кожного досліду однакової тривалості і з різними швидкостями обертання дисків товщини смужок молекул, які осіли на екрані, можна зробити висновки про відносне число молекул у пучку, швидкості яких лежать у певному інтервалі швидкостей.

Цей метод з високою точністю підтвердив правильність закону Максвелла про розподіл молекул за швидкостями.

Таким чином, дістали підтвердження глибокі і оригінальні статистичні концепції Максвелла про фізичні закономірності особливого типу, в яких зв'язки між величинами, що входять у теорію, мають імовірнісний характер.

Принцип детальної рівноваги.

Розподіл Максвелла є рівноважним і, отже, також стаціонарним станом, що не змінюється з часом. Це означає, що число частинок в кожному елементі об'єму dv_x, dv_y, dv_z поблизу швидкості v простору швидкостей не змінюється з часом. Однак між молекулами відбуваються зіткнення, в результаті яких склад молекул в кожному елементі об'єму безперервно змінюється, хоча їх середнє число залишається постійним. Тому в одиницю часу в кожен елемент об'єму в просторі швидкостей приходить стільки ж нових частинок, скільки його залишає. В які елементи обсягу йдуть частинки і з яких приходять? Теоретично можна уявити собі різні

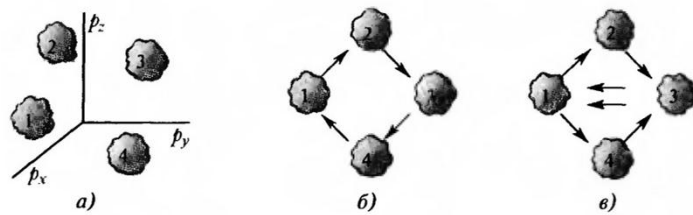


Рис. 3.6

можливості, за допомогою яких умови сталості частинок у всіх елементах об'єму будуть виконуватися.

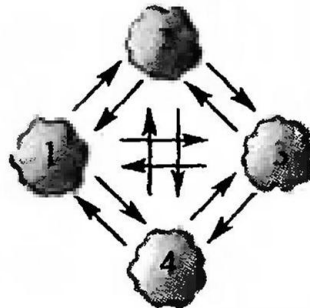


Рис. 3.7

Візьмемо, наприклад, деякі чотири елементи об'єму 1-4 (рис. 3.6, а) і уявимо собі обмін частками між ними (рис. 3.7). Кожна зі стрілок зображує певне число часток, які залишають об'єм або приходять в нього в одиницю часу. Наприклад, на діаграмі б (Рис. 3.6) з об'єму 1 частинки йдуть в об'єм 2, але така ж кількість приходять в нього з об'єму 4, і т. д.

На діаграмі в (рис.3.7) в об'єм 3 приходять частинки з об'ємів 2 і 4, зате рівне їх сумі число частинок йде в об'єм 1. У результаті здійснення зазначених обмінів частками забезпечується сталість частинок у всіх обсягах.

Однак рівноважний стан за такими схемами не досягається. Принцип детальної рівноваги стверджує, що рівновага встановлюється детально, тобто між усіма парами елементів об'єму. Це означає, що кожен елемент об'єму в одиницю часу віддає в будь-який інший елемент об'єму стільки частинок, скільки з нього отримує. Тому єдиною можливою схемою обміну

частками між чотирма елементами об'єму є схема, зображена на рис. 3.7. Інтенсивність обміну між кожною парою елементів об'єму, взагалі кажучи, різна.

Справедливість принципу детальної рівноваги обумовлена тим, що стан рівноваги встановлюється в результаті хаотичного характеру зіткнень і безладності руху молекул. Неможливість схем, зображених на рис. 3.6, випливає з того, що вони можуть бути реалізовані лише в результаті певної упорядкованості руху молекул і їх зіткнень. Принцип детальної рівноваги справедливий не тільки для зіткнень. Він справедливий також і для всіх інших процесів в будь-яких системах, рівноважний стан яких встановлюється в результаті повної хаотичності процесів.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Вивести розподіл Максвелла
2. Які характерні швидкості розподілу Максвелла?
3. Яким чином можна експериментально перевірити закон Максвелла?
4. Чи є розподіл Максвелла рівноважним?
5. Чим обумовлена справедливість принципу детальної рівноваги?

Лекція 4. Розподіл Больцмана.

План:

- Незалежність температури від зовнішнього потенціального поля;
- Вивід розподілу Больцмана;
- Суміш газів у посудині;
- Співвідношення між розподілами Максвелла і Больцмана;
- Атмосфера планет;
- Експериментальна перевірка розподілу Больцмана.

Вивід розподілу Больцмана. Якщо атмосферний тиск на висоті h дорівнює p , то на висоті $h + dh$ він буде $p + dp$ (при $dh > 0$ $dp < 0$, оскільки тиск з висотою зменшується). Різниця тисків dp дорівнює тиску, з яким діятиме стовп газу заввишки dh :

$$dp = -\rho g dh. \quad (4.1)$$

Використаємо рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}, \quad (4.2)$$

і одержимо диференціальне рівняння:

$$dp = -\frac{Mg}{RT} p dh, \text{ або } \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (4.3)$$

Тепер маємо взяти інтеграл від обох частин рівняння:

$$\int \frac{dp}{p} = \ln p + const = \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} \int dh = -\frac{Mg}{RT} h. \quad (4.4)$$

тобто константу, що з'явилася при взятті інтегралу ми забрали під знак логарифму як p_0 , фізичний зміст якого очевидний з наступної формули, в яку переходить (4.4):

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h} \quad (4.5)$$

тобто на висоті $h = 0$ (звичайно це – рівень моря) тиск дорівнюватиме p_0 . Враховуючи, що $p = nkT$, $M = m_0 N_A$ і $R = kN_A$, запишемо формулу (4.4) у вигляді

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} \quad (4.6)$$

де $m_0 g h = U$ – потенційна енергія молекули в полі тяжіння, n_0 – концентрація молекул в тому місці, для якого потенціальна енергія прийнята рівною нулю; n – концентрація молекул на висоті h . Таким чином, можемо записати (4.6) у такому вигляді:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (4.7)$$

Формулу (4.7) називають розподілом Больцмана для зовнішнього потенціального поля. Якщо частинки мають однакову масу і знаходяться в стані хаотичного теплового руху, то розподіл Больцмана (4.7) справедливий в будь-якому зовнішньому потенціальному полі, а не тільки в полі сил тяжіння.

Суміш газів в посудині. Нехай у замкненому циліндричній посудині з площею основи S і висотою h_0 знаходяться молекули двох сортів. Повне число молекул першого сорту позначимо n_1 другого – n_2 , а масу кожної з молекул – відповідно m_1 і m_2 . Знайдемо розподіл молекул з висотою.

Насамперед ясно, що щільність ймовірності знаходження деякої молекули кожного сорту не залежить від місця розташування інших молекул не тільки того ж сорту, але і молекул іншого сорту. Тому розподіл молекул кожного сорту дається формулою (4.7). Позначимо h висоту шару молекул, відлічувану від дна посудини. Концентрація молекул залежить тільки від h . Потенціальну енергію молекул зручно нормувати на нуль на дні посудини ($h=0$). При такому нормуванні потенціальна енергія молекули на висоті h дорівнює $U = mgh$. Отже, розподіл (4.7) концентрації молекул з висотою має вигляд

$$n_{01}(h) = n_{01}(0)e^{-\frac{m_1gh}{kT}}, \quad n_{02}(h) = n_{02}(0)e^{-\frac{m_2gh}{kT}}. \quad (4.8)$$

З умов нормування:

$$S \int_0^{h_0} n_{01}(h)dh = n_1, \quad S \int_0^{h_0} n_{02}(h)dh = n_2, \quad (4.9)$$

отримуємо :

$$n_{01}(0) = \frac{n_1 m_1 g}{SkT} \left[1 - \exp\left(-\frac{m_1 g h_0}{kT}\right) \right]^{-1},$$

$$n_{02}(0) = \frac{n_2 m_2 g}{SkT} \left[1 - \exp\left(-\frac{m_2 g h_0}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (4.10)$$

Відношення концентрацій молекул на різних висотах

$$\frac{n_{02}(h)}{n_{01}(h)} = \frac{n_2 m_2}{n_1 m_1} \frac{1 - \exp\left(-\frac{m_1 g h_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{m_2 g h_0}{kT}\right)} \exp\left[-\frac{(m_2 - m_1)gh}{kT}\right]. \quad (4.11)$$

З формул (4.8) видно, що концентрація більш важких молекул зменшується з висотою швидше, ніж легких. Формула (4.11) показує, що більш важкий газ більше концентрується біля дна посудини, а легкий – у верхній частині.

Зв'язок розподілів Максвелла і Больцмана. Розподіли Максвелла і Больцмана є складовими частинами розподілу Гіббса. Температура

визначається середньої кінетичної енергією. Тому виникає питання, чому в потенціальному полі температура постійна, хоча за законом збереження енергії при зміні потенційної енергії частинок повинна також змінюватися їх кінетична енергія, а отже, як здається на перший погляд, і їх температура. Іншими словами, чому в поле тяжіння при русі частинок вгору у всіх них кінетична енергія зменшується, а температура залишається постійною, тобто залишається постійною їх середня кінетична енергія, а при русі частинок вниз енергія всіх частинок збільшується, а середня енергія залишається постійною?

Це пояснюється тим, що при підйомі з потоку частинок вибувають найбільш повільні, тобто «найбільш холодні». Тому розрахунок середньої енергії ведеться по меншому числу частинок, які на вихідній висоті були в середньому «більш гарячими». Інакше кажучи, якщо з нульовою висоти на висоту h прибуло якесь число частинок, то їх середня енергія на висоті h дорівнює середній енергії всіх частинок на нульовій висоті, частина яких не змогла досягти висоти h через малу кінетичну енергію. Однак якщо на нульовій висоті розрахувати середню енергію частинок, які досягли висоти h , то вона більше середньої енергії всіх частинок на нульовій висоті. Тому можна сказати, що середня енергія частинок на висоті h дійсно зменшилася і в цьому сенсі вони «охололи» при підйомі. Однак середня енергія всіх частинок на нульовій висоті і висоті h однакова, тобто і температура однакова. З іншого боку, зменшення щільності частинок з висотою також є наслідком вибування часток з потоку. Тому закон збереження енергії при підйомі частинок на висоту призводить до зменшення їх кінетичних енергій і вибування часток з потоку. завдяки цьому, з одного боку, щільність частинок з висотою зменшується, а з іншого боку, їх середня кінетична енергія зберігається, незважаючи на те що кінетична енергія кожної з частинок зменшується.

Атмосфера планет. Потенціальна енергія частинки маси m в полі тяжіння кулястого небесного тіла дорівнює

$$U(r) = -G \frac{Mm}{r}, \quad (4.12)$$

де M – маса тіла, r – відстань від центру тіла до частинки, G – гравітаційна стала. Атмосфера планет, у тому числі і Землі, не знаходиться в рівноважному стані. Наприклад, внаслідок того що атмосфера Землі знаходиться в нерівноважному стані, її температура не постійна, як це мало б

бути, а змінюється з висотою (зменшується зі збільшенням висоти). Покажемо, що рівноважний стан атмосфери планети в принципі

неможливий. Якби він був можливий, то щільність атмосфери мала б змінюватися з висотою за формулою,

$$n_0(r) = n_0(r_0) \exp \left[-G \frac{Mm}{kT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) \right]. \quad (4.13)$$

де враховано вираз для потенціальної енергії, r_0 - радіус планети. Формула (4.13) показує, що при $r \rightarrow \infty$ щільність прямує до кінцевої межі:

$$n_0(r \rightarrow \infty) \rightarrow n_0(r_0) \exp \left(-G \frac{Mm}{kT} \frac{1}{r_0} \right). \quad (4.14)$$

Це означає, що якщо в атмосфері є скінченне число молекул, то вони повинні бути розподілені по всьому нескінченному простору, тобто атмосфера розсіяна. Оскільки в кінцевому рахунку всі системи прагнуть до рівноважного стану то атмосфера планет поступово розсіюється. У деяких з небесних тіл, наприклад у Місяця, атмосфера повністю зникла, інші, наприклад Марс, мають дуже розріджену атмосферу. Таким чином, атмосфера Місяця вже досягла рівноважного стану, а атмосфера Марса вже знаходиться близько до досягнення рівноважного стану. У Венери атмосфера дуже щільна і, отже, перебуває на початку шляху до рівноважного стану.

Для кількісного розгляду питання про втрату атмосфери планетами необхідно взяти до уваги розподіл молекул за швидкостями. Силу земного тяжіння можуть подолати лише молекули, швидкість яких перевершує другу космічну. Ці молекули знаходяться в «хвості» розподілу Максвелла та їх відносне число незначне. Проте за значні проміжки часу втрата молекул є відчутною. Оскільки друга космічна швидкість у важких планет більша, ніж у легких, інтенсивність втрати атмосфери у масивних небесних тіл менша, ніж у легких, тобто легчені планети втрачають атмосферу швидше, ніж важкі. Час втрати атмосфери залежить також від радіуса планети, температури, складу атмосфери і т. д. Повний кількісний аналіз цього питання є складним завданням.

Експериментальна перевірка розподілу Больцмана. При виведенні розподілу Больцмана не накладалося ніяких обмежень на масу частинок. Тому в принципі воно застосовується і для важких частинок. Візьмемо в якості цих частинок, наприклад, піщинки. Ясно, що вони розташуються в деякому шарі біля дна посудини. Це є наслідком розподілу Больцмана. При великих масах частинок показник експоненти настільки швидко змінюється з висотою, що дорівнює нулю скрізь за межами шару піску. Що стосується простору всередині шару, то там треба взяти до уваги об'єм піщинок. Це зведеться до чисто механічної задачі на мінімум потенційної енергії при

заданих зв'язках. Завдання такого типу розглядаються не в статистичній фізиці, а в механіці.

Для того щоб важкі частки не «осіли на дно», а розподілилися в досить великому шарі по висоті, необхідно, щоб їх потенціальна енергія була досить малою. Цього можна досягти, поміщаючи частинки в рідину, густина якої лише на трохи менше густини матеріалу частинок. Позначивши густину і об'єм частинок ρ і m , а густина рідини – ρ_0 , бачимо, що сила, яка діє на частинку, дорівнює $m(\rho - \rho_0)g$. Отже, потенційна енергія такої частинки на висоті h від дна посудини дорівнює

$$U(h) = \tau(\rho - \rho_0)gh. \quad (4.15)$$

Тому розподіл концентрації цих частинок по висоті дається формулою

$$n_0(h) = n_0 \exp[-\tau(\rho - \rho_0)gh / (kT)]. \quad (4.16)$$

Щоб ефект був досить добре помітний, частки повинні бути достатньо малими. Число таких часток на різних висотах в посудині рахують за допомогою мікроскопа. Експерименти такого роду вперше були виконані починаючи з 1906 р. Ж. Б. Перреном. Проробивши вимірювання, можна передусім переконатися, чи дійсно концентрація часток змінюється за експоненціальним законом. Перрен довів, що це дійсно так і, отже, розподіл Больцмана справджується. Далі, виходячи з справедливості розподілу і вимірявши незалежними способами об'єми і густини часток, можна за результатами експерименту знайти значення сталої Больцмана k , оскільки всі інші величини в (4.16) є відомими. Таким шляхом Перрен виміряв і отримав результат, дуже близький до сучасного. Іншим незалежним способом значення k було виміряно Перреном з дослідів з броунівським рухом.

У подальшому були проведені також експерименти іншого типу, які повністю підтвердили розподіл Больцмана.

Питання для самоконтролю до розділу

1. При яких умовах розподіл Больцмана справедливий в будь-якому зовнішньому потенціальному полі?
2. Чи знаходиться атмосфера планет в рівноважному стані? Чому?
3. Яким чином можна перевірити розподіл Больцмана?
4. Ким були виконані перші експерименти по перевірці розподілу Больцмана?
5. Де більше концентрується більш важкий газ, а де легкий?

Лекція 5. Кінетичні характеристики молекулярного руху.

План:

- Поперечний переріз;
- Середня довжина вільного пробігу;
- Експериментальне визначення поперечного перерізу зіткнень;
- Частота зіткнень.

Поперечний переріз. Молекули газу безперервно і безладно рухаються. Безладний рух обумовлено численими зіткненнями молекул. Зміна напрямку руху молекули на помітний кут під дією іншої молекули

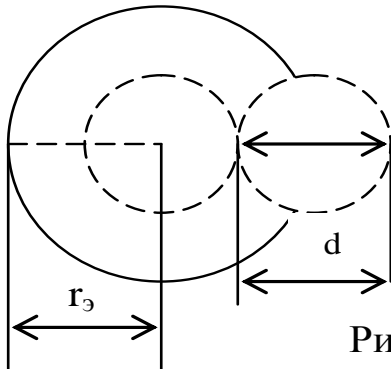


Рис.5.1

називають **зіткненням молекул** або **розсіюванням**. Оскільки зіткнення молекул є випадковими подіями, то результати зіткнень можуть бути передбачити лише ймовірно. Ймовірність зіткнення описують за допомогою **поперечного перерізу σ** (або ефективної площі перерізу або перерізу розсіювання). Падаюча

частинка вважається точковою, а частки – мішені, з якими вона стикається, мають такі просторові розміри, що максимальна площа їх поперечного перерізу площиною, перпендикулярною напрямку руху падаючої частинки, дорівнює σ , а її ефективний радіус r_e , дорівнює діаметру молекули d (рис. 5.1). Тоді поперечний переріз розсіювання можна виразити через ефективний

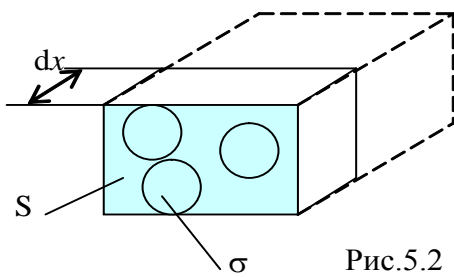


Рис.5.2

діаметр молекули :

$$\sigma = \pi d^2. \quad (5.1)$$

Це уявна, а не геометрична площа. Нехай S – площа поперечного перерізу (на рис.5.2 виділена кольором) деякого об'єму газу. У шарі об'ємом $dV = S dx$ знаходиться

$N = n_0 S dx$ частинок-мішеней, де n_0 – концентрація молекул газу. Сума їх поперечних перерізів dS d , яка закриває частину площі S , дорівнює

$$dS = \sigma n_0 S dx. \quad (5.1)$$

Отже, ймовірність того, що падаюча частинка потрапить в одну з частинок-мішеней в шарі товщиною dx , дорівнює:

$$W = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx. \quad (5.2)$$

Звідси можна вивести переріз розсіювання:

$$\sigma = \frac{W}{n_0 dx}. \quad (5.3)$$

Видно, що σ – уявна площа і визначається ймовірністю зіткнення частинок. Ймовірність зіткнення тим вище, чим вище концентрація частинок. Слід зазначити про слабку залежність σ від температури. Чим вище температура, тим вище кінетична енергія теплового руху молекул, тим менші відхилення від первинного руху зазнають молекули, тобто тим менше ймовірність зіткнення і, отже, тим менше переріз розсіювання.

Середня довжина вільного пробігу молекул. Відстань, яку молекула проходить між двома послідовними зіткненнями, називається **довжиною вільного пробігу**. Так як молекул багато, їх рухи безладні і зіткнення випадкові, то довжини вільного пробігу на зигзагоподібному шляху молекули можуть бути різними. Тому доцільно говорити про **середню довжину вільного пробігу**. Величини перерізу розсіювання і концентрації молекул не залежить від шляху, пройденого частинкою, тому ймовірність зіткнення зростає пропорційно пройденому часткою шляху. Довжина шляху, при якій ймовірність зіткнення дорівнює одиниці, називається **середньою довжиною вільного пробігу** $\bar{\lambda}$. Для математичного запису використовуємо формулу (5.2), замінивши dx на l і прирівнявши ймовірність зіткнення одиниці $\bar{\lambda}$, одержимо :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sigma n}. \quad (5.4)$$

Визначимо середнє число зіткнень молекули газу за одну секунду. Покладемо, що молекули-мішені рівномірно розподілені за об'ємом з

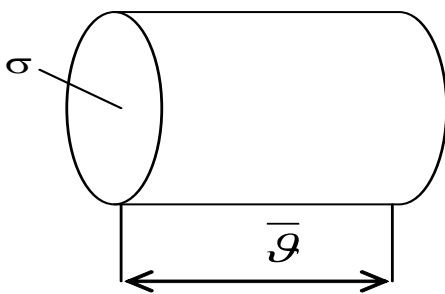


Рис.5.3

концентрацією n . Нехай всі молекули, крім однієї, в стані спокою. Тоді рухома молекула за одну секунду пройде відстань, чисельно рівну середній швидкості \bar{v} , і зіткнеться з усіма молекулами, які опиняться на її шляху. Це будуть ті молекули, центри яких розташовані в об'ємі циліндра, довжиною \bar{v} і площею основи σ (рис.5.3). Об'єм цього циліндра дорівнює $V = \sigma \bar{v}$, а число молекул в ньому дорівнює

$N = n \sigma \bar{v}$. Таким же буде число зіткнень, яке зазнає молекула. Якщо врахувати, що рухаються всі молекули в виділеному об'ємі, то при підрахунку числа зіткнень потрібно враховувати не абсолютну швидкість (щодо стінок посудини), а відносну швидкість молекули, тобто швидкість щодо тих молекул, з якими вона стикається. Визначимо відносну швидкість

двох молекул, що рухаються зі швидкостями \vec{g}_1 і \vec{g}_2 : $\vec{g}_{\text{відн}} = \vec{g}_1 - \vec{g}_2$. Зведемо в квадрат обидві частини останнього рівності і отримаємо:

$$g_{\text{відн}}^2 = g_1^2 + g_2^2 - 2g_1g_2 \cos(\vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2).$$

Усреднюючи це рівняння і отримаємо: $\overline{g_{\text{відн}}^2} = \overline{g_1^2 + g_2^2 - 2g_1g_2 \cos(\vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2)}$.

Врахуємо, що $\overline{\cos(\vec{g}_1 \wedge \vec{g}_2)} = 0$, а $\overline{g_1} = \overline{g_2}$, дістанемо $\overline{g_{\text{відн}}} = \overline{g}\sqrt{2}$.

Враховуючи це, середнє число зіткнень молекули за одну секунду дорівнює:

$$Z_0 = \sqrt{2}\sigma\overline{g}n. \quad (5.5)$$

З урахуванням формули (5.1) отримаємо:

$$Z_0 = \sqrt{2}\pi d^2\overline{g}n. \quad (5.6)$$

В системі інтернаціональної одиниця виміру Z_0 дорівнює с^{-1} .

Знаючи середнє число зіткнень однієї молекули за секунду Z_0 , можна знайти час між двома послідовними зіткненнями молекули – **час вільного пробігу** τ :

$$\tau = \frac{1}{Z_0}. \quad (5.7)$$

Середня довжина вільного пробігу може бути виражена через середню швидкість молекул і середній час вільного пробігу, враховуючи те, що молекули ідеального газу рухаються рівномірно і прямолінійно між двома послідовними зіткненнями:

$$\overline{\lambda} = \overline{g}\tau = \frac{\overline{g}}{Z_0}. \quad (5.8)$$

Враховуючи формулу (5.6), отримаємо:

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (5.9)$$

Середню довжину вільного пробігу можна виразити через параметри стану газу – тиск і температуру, враховуючи, що $n = \frac{P}{kT}$, дістанемо:

$$\overline{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}. \quad (5.10)$$

Середня довжина вільного пробігу при фіксованій температурі обернено пропорційна тиску, а при фіксованому тиску – прямо пропорційна температурі.

Експериментальне визначення поперечного перерізу зіткнень.

Нехай падаючий пучок частинок рухається в напрямку осі X (рис. 5.4). Частинки пучка, стикаючись з іншими частками, змінюють напрямок свого руху і вибувають з пучка. Тому густина потоку частинок в пучку $I(x)$ зменшується у міру проходження речовини, тобто із збільшенням x . Ясно, що ослаблення густини потоку частинок dI при проходженні шару dx дорівнює числу зіткнень часток пучка з частками-мішенями. Оскільки ймовірність зіткнення кожної з частинок пучка дорівнює (5.2), то ослаблення густини потоку $W \cdot I$. Отже, отримуємо наступне рівняння

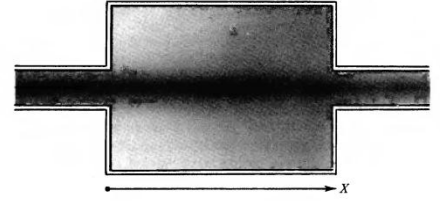


Рис.5.4. Експериментальне визначення площі поперечного перерізу зіткнень

$$dI(x) = -I(x)\sigma n_0 dx. \quad (5.11)$$

Знак мінус враховує, що щільність потоку частинок зменшується із зростанням x , тобто в міру просування пучка в речовині. Розв'язуючи (5.11), знаходимо

$$I(x) = I(0)\exp(-\sigma n_0 x) \quad (5.12)$$

Вимірявши яким-небудь способом густину потоку падаючих частинок на двох відстанях, наприклад при $x=0$ і при деякому іншому значенні x , можна обчислити поперечний переріз:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x} \ln \frac{I(0)}{I(x)} \quad (5.13)$$

Аналогічно експериментально вимірюються поперечні перерізи інших подій. Треба лише вміти підраховувати число подій, вимірювати густини потоків взаємодіючих частинок і шляхи, якими проходять при цьому частинки. Звичайно, ця удавана принципова простота не повинна створити ілюзію, що фізичне вимірювання також просте. Насправді вимірювання поперечних перерізів є дуже складною науковою і технічною задачею.

Частота зіткнень. Падаюча частка рухається з середньою швидкістю $\langle v \rangle$ і, отже, проходить довжину середнього вільного пробігу за час $\tau = \langle l \rangle / \langle v \rangle$. Тому середня частота зіткнень (середнє число зіткнень за 1 с) дорівнює

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \langle v \rangle / \langle l \rangle = \sigma n_0 \langle v \rangle \quad (5.14)$$

Питання для самоконтролю до розділу

1. Як називають зміну напрямку руху молекули на помітний кут під дією іншої молекули?
2. Що таке довжина вільного пробігу?
3. Чому доцільно говорити про середню довжину вільного пробігу?
4. Яким чином визначити поперечний перерізу зіткнень на експерименті?
5. Як визначається частота зіткнень частинок?

Лекція 6. Процеси переносу.

План:

- Види процесів переносу (теплопровідність, дифузія, внутрішнє тертя);
- Процеси переносу в газах;
- Теплопровідність;
- Дифузія;
- Зв'язок між коефіцієнтами переносу.

Види процесів переносу (теплопровідність, дифузія, внутрішнє тертя)

При хаотичному русі молекул вони переходять із одного шару в інший і переносять імпульс, енергію і власну масу. До явищ переносу відносяться: 1) внутрішнє тертя (виникнення сили в'язкості) – перенос імпульсу направленою руху молекул; 2) теплопровідність – перенос енергії теплового руху; 3) дифузія – перенос маси.

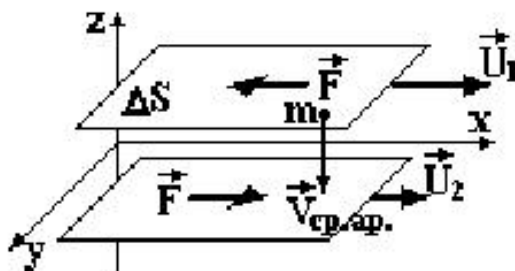


Рис. 6.1

Розглянемо спочатку явище внутрішнього тертя. Сила внутрішнього тертя виникає тоді, коли швидкість U направленою руху шарів газу різна, тобто існує градієнт швидкості направленою руху. Механізм її виникнення в газах такий. Молекула одночасно приймає участь у хаотичному русі з тепловою швидкістю $V_{cp.ap.}$ і в направленою русі із швидкістю U , характерною для кожного шару (рис.6.1). За рахунок хаотичного теплового руху молекула переходить із одного шару в інший і переносить в новий шар імпульс направленою руху, характерний тому шару, де вона зазнала останнього зіткнення. При переході молекули в повільніший шар вона, за рахунок зіткнення з новими сусідніми молекулами, віддає їм частину свого імпульсу направленою руху, тим самим прискорюючи його. І навпаки, потрапляючи у більш швидкий шар, молекула забирає частину імпульсу направленою руху його молекул, тобто виникає гальмівна сила в'язкості.

Знайдемо величину цієї сили. Швидкість направленою руху, тобто її зміна з координатою z , перпендикулярною до напрямку руху зображена на рис.6.2. Виберемо площадку ΔS паралельну швидкості направленою руху.

Порахуємо кількість молекул ΔN_1 і ΔN_2 , які переходять через цю площадку після останнього свого зіткнення. Очевидно, що останнє зіткнення молекула зазнає на відстані, не більшій ніж довжина вільного пробігу λ , де швидкості направлено руху дорівнюють U_1 і U_2 . Через площадку перейде $1/6$ частина молекул, які знаходяться в циліндрі з площею основи ΔS і висотою λ

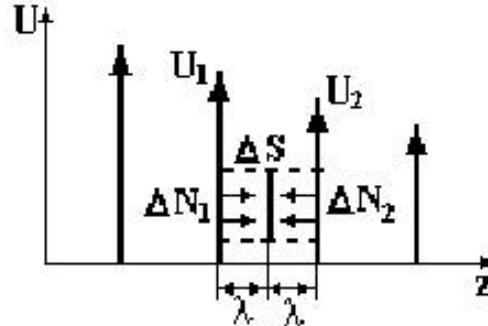


Рис. 6.2

$$\Delta N_1 = \Delta N_2 = \Delta N = \frac{1}{6} n \cdot \lambda \cdot \Delta S.$$

Кожна молекула має відповідний імпульс направлено руху $m \cdot U_1$ і $m \cdot U_2$. Запишемо другий закон Ньютона в редакції імпульс сили дорівнює зміні імпульсу системи, врахувавши, що час переходу молекул

$$\Delta t = \frac{\lambda}{V_{\text{ср.ар.}}} \text{ визначається тепловою швидкістю}$$

$$F \cdot \Delta t = P_2 - P_1 \Rightarrow F \cdot \Delta t = \Delta N \cdot (mU_2 - mU_1)$$

$$F \cdot \frac{\lambda}{V_{\text{ср.ар.}}} = \frac{1}{6} n \cdot \lambda \cdot \Delta S \cdot (mU_2 - mU_1).$$

$F = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot V_{\text{ср.ар.}} \cdot \lambda \cdot \frac{U_2 - U_1}{2\lambda} \Delta S$. Тут $\frac{U_2 - U_1}{2\lambda} = \frac{dU}{dz}$ - градієнт швидкості направлено руху, $n \cdot m = \rho$ - густина, коефіцієнт в'язкості

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot V_{\text{ср.ар.}} \cdot \lambda = \frac{1}{3} \rho \cdot V_{\text{ср.ар.}} \cdot \lambda$$

Таким чином, сила в'язкості $F = \eta \frac{dU}{dz} \Delta S$. Одержана формула є не що інше, як формула Ньютона.

Процеси переносу в газах

Теплопровідність. Явище теплопровідності заключається в перенесенні теплоти від холодних частин системи до більш нагрітих. Отже необхідною умовою існування цього явища є наявність градієнта

температури. Фізичний механізм теплопровідності заключається в перенесенні молекулами енергії теплового руху з областей, де температура вища, в області з меншою температурою. Переходи молекул зумовлені їх хаотичним тепловим рухом. Молекула, покидаючи шар, де вона зазнала останнього зіткнення, має теплову енергію, яка відповідає температурі цього шару. Потрапляючи в шар з іншою температурою, вона або віддає, або забирає в результаті зіткнення з новими сусідніми молекулами частину енергії теплового руху. Внаслідок цього навий шар нагрівається, якщо молекула потрапила в нього із більш гарячого шару, або охолоджується, якщо молекула перейшла із шару з меншою температурою. Ясно, що молекула несе теплову енергію, характерну температурі того шару, де вона зазнала останнього зіткнення.

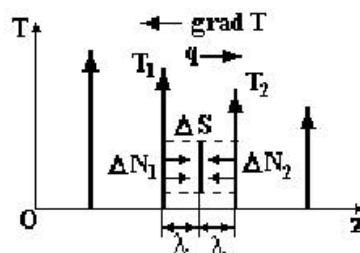


Рис. 6.3

Знайдемо теплову потужність, яку переносять молекули. Залежність температури від координати показана на рис.6.3. Через площадку ΔS , перпендикулярну до градієнта температури переходить $\Delta N = \Delta N_1 = \Delta N_2 = \frac{1}{6} n \cdot \lambda \cdot \Delta S$ молекул після останнього зіткнення за час вільного пробігу $\Delta t = \frac{\lambda}{V_{\text{ср.ар.}}}$. Теплова енергія, що відповідає шару, де молекула

зазнала останнього зіткнення, дорівнює відповідно $E_1 = \frac{3}{2} k T_1$ і $E_2 = \frac{3}{2} k T_2$.

Таким чином, потік теплової потужності через площадку ΔS

$$q = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\frac{3}{2} k (T_2 - T_1) \cdot \Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{3} n m V_{\text{ср.ар.}} \lambda \frac{T_2 - T_1}{2\lambda} \cdot \frac{3}{2} \frac{k \cdot N_A}{m \cdot N_A} \Delta S.$$

$$T_{\text{ут}}: \frac{3}{2} \frac{k \cdot N_A}{m \cdot N_A} = \frac{3R}{2\mu} = c_v - \text{питома теплоємність газу при сталому тиску};$$

$\frac{T_2 - T_1}{2\lambda} = - \frac{dT}{dz} = \text{grad} T$ - градієнт температури. Знак (-) означає, що вектор градієнта напрямку в сторону зростання температури, а потік теплової потужності q має протилежний напрямок. Отже одержуємо рівняння теплопровідності

$$q = -\frac{1}{3}nmV_{\text{ср.ар.}}\lambda c_v \frac{dT}{dz} \Delta S \Rightarrow q = -\chi \frac{dT}{dz} \Delta S .$$

$$\text{Коефіцієнт теплопровідності } \chi = \frac{1}{3} \rho \cdot V_{\text{ср.ар.}} \cdot \lambda \cdot c_v .$$

Дифузія – це перехід молекул із місць з більшою концентрацією в місця з меншою концентрацією. Отже, необхідною умовою дифузії є наявність градієнта концентрації (густини). Молекули переходять за рахунок хаотичного теплового руху із шарів з більшою концентрацією молекул в шари з меншою концентрацією. При цьому вони переносять власну масу. Знайдемо потік маси M , тобто масу, яка переноситься через площадку ΔS за одиницю часу (рис.6.4).

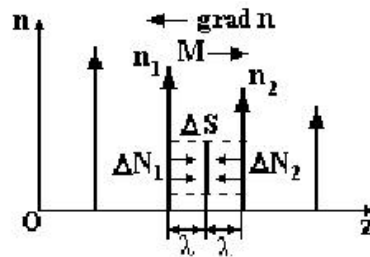


Рис. 6.4

Кількість молекул, які переходять через площадку ΔS після останнього зіткнення зліва направо і навпаки дорівнюють:

$$\Delta N_1 = \frac{1}{6}n_1 \cdot \lambda \cdot \Delta S, \quad \Delta N_2 = \frac{1}{6}n_2 \cdot \lambda \cdot \Delta S.$$

Тоді за час Δt вільного пробігу перенос маси буде дорівнювати $\Delta m = m \cdot (\Delta N_2 - \Delta N_1)$. Потік маси

$$M = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{1}{3}m\lambda V_{\text{ср.ар.}} \frac{n_2 - n_1}{2\lambda} \Delta S = -\frac{1}{3}V_{\text{ср.ар.}}\lambda \frac{dn}{dz} \Delta S = -D \frac{dn}{dz} \Delta S$$

Рівняння (6.35) називається рівнянням дифузії, або першим законом Фіка. Коефіцієнт дифузії $D = \frac{1}{3}V_{\text{ср.ар.}}\lambda$.

Зв'язок між коефіцієнтами переносу.

Запишемо коефіцієнти переносу:

$$\text{коефіцієнт в'язкості } \eta = \frac{1}{3} \rho \cdot V_{\text{ср.ар.}} \cdot \lambda ,$$

$$\text{коефіцієнт теплопровідності } \chi = \frac{1}{3} \rho \cdot V_{\text{ср.ар.}} \cdot \lambda \cdot c_v ,$$

$$\text{коефіцієнт дифузії } D = \frac{1}{3} V_{\text{ср.ар.}} \lambda .$$

Ці коефіцієнти зв'язані між собою очевидним співвідношенням

$$\chi = \eta \cdot c_v = D \cdot \rho \cdot c_v .$$

Проаналізуємо залежність цих коефіцієнтів від концентрації молекул, або, що теж саме від тиску, так як $P = nkT$. При високих значеннях тиску (до стану вакууму) $\lambda \sim n^{-1}$, а $\rho \sim n$. $V_{\text{ср.ар.}}$ від n не залежить. Тому $\eta \sim n^0$, $\chi \sim n^0$ не залежать від концентрації (тиску), а $D \sim \lambda \sim n^{-1}$ (рис. 6.5). В стані вакууму $\lambda \sim n^0$ не залежить від концентрації. Тому $\eta \sim n$, $\chi \sim n$ пропорційні концентрації, а $D \sim n^0$ не залежить від неї. Зменшення коефіцієнта теплопровідності газу в стані вакууму використовується при створенні теплоізованих посудин – термосів, посудин Дюара (термоси для зберігання зріджених газів), а також в манометричних перетворювачах Пірані (рис.6.6), які використовуються для вимірювання тиску газу. Платинова нитка 1 нагрівається електричним струмом, а її температура вимірюється термопарою 2. При зміні тиску змінюється теплопровідність газу і температура нитки. По термоелектрорушійній силі термопари (mV) вимірюють тиск газу.

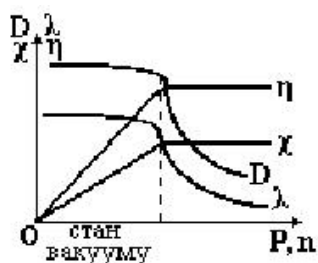


Рис. 6.5

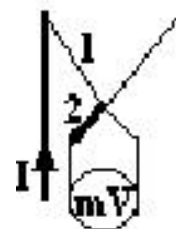


Рис. 6.6

Питання для самоконтролю до розділу:

1. Механізм виникнення внутрішнього тертя в газах.
2. Фізичний механізм теплопровідності
3. Коефіцієнт теплопровідності
4. Явище дифузії
5. Зв'язок між коефіцієнтами переносу

Лекція 7. Розподіл енергії за ступенями вільності і броунівський рух.

План:

- Розподіл енергії за ступенями вільності і броунівський рух.
- Закон рівномірного розподілу кінетичної енергії за ступенями вільності.
- Броунівський рух.
- Експеримент Штерна.
- Дослід Ламмерта.

Теорема. В умовах термодинамічної рівноваги на кожен ступінь вільності припадає однакова середня кінетична енергія, величина якої становить $\frac{kT}{2}$.

Доведення. Розглянемо систему із великої кількості N частинок. Вони будуть рухатись у потенціальному полі. Кінетична енергія кожної частинки буде визначатись із складових її імпульсу p_x, p_y, p_z , а потенціальна – із координат (x, y, z) , а повна енергія E_Σ буде їх сумою. Будемо розглядати систему у фазовому просторі координат і імпульсів. Конкретний стан кожної частинки у ньому визначають 6 координат (x, y, z, p_x, p_y, p_z) – простір 6-вимірний. Відповідно, стан системи із n молекул визначають $6n$ координат, отже конкретний стан системи визначається точкою у $6n$ – вимірному просторі.

Елементарний фазовий об'єм у такому просторі визначається як

$$dx_1, dy_1, dz_1, dp_{x1}, dp_{y1}, dp_{z1} \dots dx_n, dy_n, dz_n, dp_{xn}, dp_{yn}, dp_{zn},$$

тобто як добуток фазових об'ємів кожної молекули.

Для спрощення запису введемо позначення добутоків диференціалів координат

$$dx_1, dy_1, dz_1 \dots dx_n, dy_n, dz_n = \{dx\}.$$

та диференціалів імпульсів

$$p_{x1}, dp_{y1}, dp_{z1} \dots dp_{xn}, dp_{yn}, dp_{zn} = \{dp\}.$$

Для імовірності знаходження частинок у елементі об'єму $\{dx\}\{dp\}$ фазового простору скористаємось розподілом Максвелла-Больцмана

$$dP = A e^{-\beta E_\Sigma} \{dx\}\{dp\},$$

де A, β – константи, що знаходяться із додаткових умов. Для розподілу Максвелла за швидкостями ми отримали $v_x^2 \rightarrow \alpha = \frac{m}{2kT}$. Розподіл той же самий. Тому

$$\alpha v_x^2 = \beta \frac{p_x^2}{2m}, \quad \beta = \alpha v_x^2 \frac{2m}{p_x^2} = \frac{m}{2kT} v_x^2 \frac{2m}{p_x^2} = \frac{m^2 v_x^2}{kT m^2 v_x^2} = \frac{1}{kT};$$

У нас виходить, що $\beta = \frac{1}{kT}$, а вираз для A для нас не буде суттєвим, у чому ми переконаємось далі.

Знайдемо середнє значення кінетичної енергії, що відноситься до x – проекції i – молекули. Це середнє значення кінетичної енергії, що припадає на один ступінь вільності молекули

$$\left\langle \frac{m_i v_{xi}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle.$$

Масу молекули також позначили індексом i , оскільки вони можуть бути різними. Якщо ми знайдемо вираз для цієї середньої величини, ми визначимо, яка енергія припадає на один ступінь вільності.

Перепишемо повну енергію у вигляді

$$E_{\Sigma} = \frac{p_{xi}^2}{2m_i} + E'_{\Sigma},$$

виділивши кінетичну енергію виділеної i – молекули. Тоді E'_{Σ} – повна енергія за винятком виділеної кінетичної енергії однієї молекули.

Таку ж саму операцію проведемо із елементарним об'ємом фазового простору

$$\{dx\}\{dp\} = \{dx\}dp_{xi}\{dp\}',$$

де $\{dp\}'$ – добуток всіх диференціалів імпульсів молекул, за винятком диференціалу dp_{xi} – виділеної молекули.

Середня кінетична енергія визначається за звичною процедурою

$$\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{\int \frac{p_{xi}^2}{2m_i} dP}{\int dP}.$$

Підставимо у вираз всі величини

$$\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{A \int \frac{p_{xi}^2}{2m_i} e^{-\frac{\frac{p_{xi}^2}{2m_i} + E_{\Sigma}'}{kT}} \{dx\} dp_{xi} \{dp\}'}{A \int e^{-\frac{\frac{p_{xi}^2}{2m_i} + E_{\Sigma}'}{kT}} \{dx\} dp_{xi} \{dp\}'}$$

Недаремно не конкретизували величину А, вона скорочується. Оскільки всі змінні величини (координати) фазового простору незалежні, можна брати інтеграли по кожній змінній незалежно, тобто

$$\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{\int \frac{p_{xi}^2}{2m_i} e^{-\frac{p_{xi}^2}{2m_i kT}} dp_{xi} \int e^{-\frac{E_{\Sigma}'}{kT}} \{dx\} \{dp\}'}{\int e^{-\frac{p_{xi}^2}{2m_i kT}} dp_{xi} \int e^{-\frac{E_{\Sigma}'}{kT}} \{dx\} \{dp\}'} = \frac{\int \frac{p_{xi}^2}{2m_i} e^{-\frac{p_{xi}^2}{2m_i kT}} dp_{xi}}{\int e^{-\frac{p_{xi}^2}{2m_i kT}} dp_{xi}}.$$

При відокремленні інтегрування по вибраній i – молекулі, залишки у чисельнику і знаменнику виявляються однаковими, і їх можна скоротити

$$\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} p_{xi}^2 e^{-\frac{p_{xi}^2}{2m_i kT}} d2m_i}{2m_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{xi}^2}{2m_i kT}} dp_{xi}}$$

У чисельнику і у знаменнику добре знайомі з попередніх розділів інтеграли Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}; \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

Використавши їх, отримуємо

$$\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{\frac{1}{2} \sqrt{\pi \cdot 2m_i kT} 2m_i kT}{2m_i \sqrt{\pi \cdot 2m_i kT}} = \frac{kT}{2}$$

Отже, на одну ступінь вільності (координату x для i – молекули) системи із n молекул припадає одна й та ж кінетична енергія

$$\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{kT}{2}.$$

Теорема доведена. Цей висновок справедливий і для молекул різної маси. Користуючись ним, можна отримати повну кінетичну енергію поступального руху однієї молекули, і всієї системи із n молекул $E_k = \frac{3}{2} nkT$.

Теорема доводилась для кінетичної енергії. Для потенціальної енергії такого загального закону не існує, хоча існують частинні випадки. На один ступінь вільності припадає потенціальна енергія $\frac{kT}{2}$, якщо потенціальна енергія визначається квадратом змінної величини, з якою пов'язаний ступінь вільності. Наприклад, для потенціальної енергії поля земного тяжіння $E_{II} = mgz$ це не справедливо, а от для потенціальної енергії, пов'язаною із силою пружності $E_{II} = \frac{kx^2}{2}$, буде справедливо.

Ця квадратичність входить до виразу для енергії, а отже, потрапляє до показника експоненти розподілу ймовірностей. Тоді при інтегрування маємо справу з інтегралами Пуассона і відповідними результатами. Інша залежність такого результату не дасть.

Броунівський рух. Шотландський ботанік Броун (XVII століття), спостерігаючи в мікроскоп рух квіткового пилку, зваженого у воді, виявив, що частинки квіткового пилку безперервно рухаються безладним чином. Згодом виявилось, що подібний складний зигзагоподібний рух (рис. 7.1) характерний для будь-яких частинок малих розмірів (~ 1 мкм), зважених в газі або рідині. Цей рух називають броунівським.

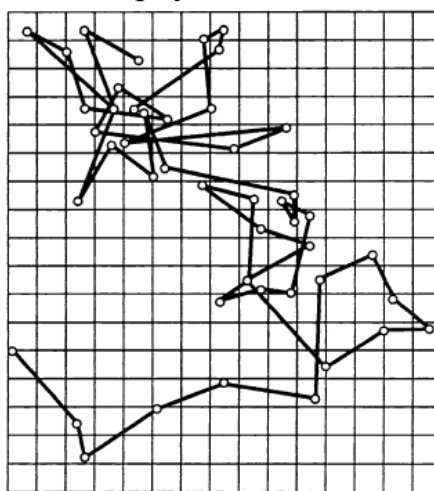


Рис. 7.1

Броунівський рух, як виявилось, триває необмежено довго, його інтенсивність не залежить від природи, але залежить від розмірів зважених частинок. Інтенсивність броунівського руху підвищується із зростанням температури середовища, із зменшенням в'язкості рідини і розмірів частинок. Причина броунівського руху довго залишалася неясною. Тільки через 80 років після відкриття цього явища йому було дано пояснення: броунівський рух зважених частинок викликається ударами молекул середовища, в якому вони зважені. Оскільки молекули рухаються хаотично, то броунівські частинки одержують поштовхи з різних сторін, тому і здійснюють рух такої

химерної форми. Таким чином, броунівський рух є незаперечним підтвердженням уявлень молекулярно-кінетичної теорії про хаотичний (тепловий) рух атомів і молекул.

Експеримент Штерна – один з перших експериментів (1920 р.) з визначення швидкостей молекул і розподілу молекул за швидкостями. Схема установки Штерна наведена на рис. 7.2. Уздовж осі внутрішнього циліндра з щілиною натягнутий платиновий дріт, покритий шаром срібла і що нагрівається струмом при відкачаному повітрі. При нагріванні срібло випаровується. Атоми срібла, вилітаючи через щілину, потрапляють на внутрішню поверхню другого циліндра, даючи зображення щілини O . Якщо прилад привести в обертання навколо осі циліндрів, то атоми срібла осядуть не проти щілини, а змістяться від точки O на деяку відстань s . Зображення щілини виходить розмитим. Досліджуючи товщину нашарування срібла, можна оцінити розподіл молекул за швидкостями. Як ми вже знаємо, він відповідає максвелловському розподілу.

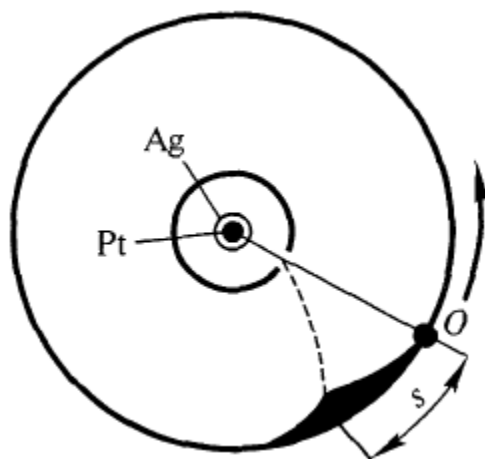
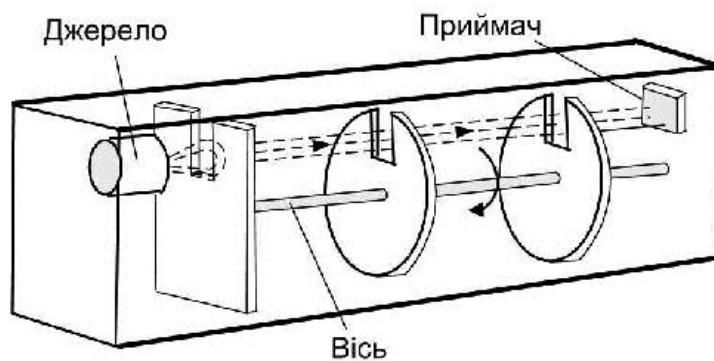


Рис. 7.2

Знаючи радіуси циліндрів, кутову швидкість обертання, а також вимірюючи s , можна обчислити швидкість руху атомів срібла при даній температурі дроту. Результати досліду показали, що середня швидкість атомів срібла близька до тієї, що виходить з максвелловського розподілу молекул за швидкостями.

Дослід Ламмерта. У вакуумі молекулярний пучок, сформований джерелом, проходячи через щілину, потрапляє у приймач (рис. 7.3). Між джерелом і приймачем поміщають два диски з прорізами, закріплені на одній осі. При нерухомих дисках молекули досягають приймача, проходячи крізь прорізи в обох дисках.



Якщо вісь привести в обертання, то приймача досягнуть тільки ті молекули, що, по-перше, пройшли проріз в першому диску, і, по-друге, витрачають для пробігу між дисками час, рівний або кратний часу обертання диска. Інші молекули затримуються. Змінюючи кутову швидкість обертання дисків і вимірюючи число молекул, що потрапляють у приймач, можна виявити закон розподілу молекул за швидкостями. Цей дослід ще точніше підтвердив максвеллівський розподіл молекул за швидкостями.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Закон рівномірного розподілу кінетичної енергії за ступенями вільності
2. Броунівський рух.
3. Експеримент Штерна
4. Дослід Ламмерта.

Лекція 8. Перше начало термодинаміки

План:

- Перше начало термодинаміки;
- Внутрішня енергія;
- Ізохорний процес;
- Ізобарний процес;
- Ізотермічний процес;
- Адіабатний процес;
- Політропні процеси .

Внутрішня енергія – це сума кінетичної енергії атомів і молекул, потенціальної енергії їх взаємодії, атомна, ядерна енергія і т.д. за винятком кінетичної і потенціальної енергії системи як цілого. Внутрішня енергія є функцією стану системи. Це означає, що певному стану системи відповідає єдине значення внутрішньої енергії незалежно від того, як вона потрапила в цей стан. Внутрішню енергію можна змінити трьома процесами:

а) за рахунок виконання системою чи над нею роботи. Наприклад, при стискуванні газу в циліндрі від рухомого поршня молекули будуть відбиватись з швидкістю більшою на подвоєну швидкість поршня, ніж падають. А це означає збільшення кінетичної енергії хаотичного руху молекул, тобто внутрішньої енергії газу, при виконанні над ним роботи по його стисканню. Аналогічно при розширенні газу, тобто при виконанні ним роботи, молекули будуть відбиватись від поршні з меншою швидкістю, ніж падати. Отже, якщо система виконує роботу, її внутрішня енергія зменшується. Якщо над системою виконується робота, її внутрішня енергія зростає;

б) за рахунок теплообміну, тобто передачі або відбиранні теплової енергії без виконання механічної роботи. Цю енергію називають теплотою. Якщо тепло передається системі, її внутрішня енергія зростає, якщо ж забирається – зменшується;

в) за рахунок зміни кількості частинок системи. Цей процес поки що розглядати не будемо, тобто будемо вивчати системи незмінної кількості частинок.

Таким чином механічна робота і теплота являються мірою зміни внутрішньої енергії. Тому ці три фізичні величини мають однакову розмірність – джоуль (Дж). Одиницею теплоти являється позасистемна одиниця – калорія. Це кількість теплоти, необхідна для нагрівання 1 г води від 19,5°C до 20,5°C. Еквівалентність теплоти і роботи експериментально встановив Джоуль по нагріванню ртуті при її перемішуванні лопатками, які

приводились в рух падаючою гирею. Він встановив механічний еквівалент теплоти $1 \text{ кал} = 4,19 \text{ Дж}$.

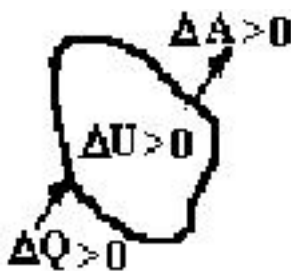


Рис. 8.1

Таким чином із врахуванням знаків роботи, кількості теплоти і зміни внутрішньої енергії (рис.8.1), можна сформулювати закон збереження енергії (**перше начало термодинаміки**):

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Тепло ΔQ , передане системі, іде на зміну ΔU її внутрішньої енергії і на виконання системою роботи ΔA .

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 чи 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. 8.2 а). Оскільки $V = \text{const}$, то $dV = 0$, $\delta A = 0$ і для ізохорного процесу рівняння набуває вигляду:

$$\delta Q = dU = C_v \frac{m}{\mu} dT.$$

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:

$$\Delta U = \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{m}{\mu} dT,$$

а теплоємність одного моля за постійного об'єму: $C_v = \frac{\mu}{m} \frac{dU}{dT}$.

Ізобарний процес – процес, що відбувається за постійного тиску. У координатах $P-V$ він зображується прямою, названою ізобарою (рис. 8.2 б). На основі рівняння Менделєєва-Клапейрона при $P = \text{const}$ знаходимо:

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

З урахуванням цих рівнянь отримуємо: $C_p \frac{m}{\mu} dT = C_v \frac{m}{\mu} dT + R \frac{m}{\mu} dT$.

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 :

$$C_p = C_v + R.$$

Це співвідношення називають рівнянням Р. Майєра.

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

$$R = \frac{\delta A}{(m/\mu) \cdot dT}$$

З рівняння 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:

$$A_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} p dV = P(V_2 - V_1) = \frac{m}{\mu} R \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1).$$

Ізотермічний процес – процес, що відбувається за постійної температури. У координатах $P-V$ він зображується рівнобічною гіперболою (рис. 8.2 в), яку називають ізотермою. Оскільки при $T = \text{const}$, $dT = 0$ і

$$dU = \frac{m}{\mu} C_v \cdot dT = 0,$$

то рівняння першого закону термодинаміки для цього процесу набуває вигляду:

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

На основі рівняння Менделєєва-Клапейрона знаходимо:

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

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

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

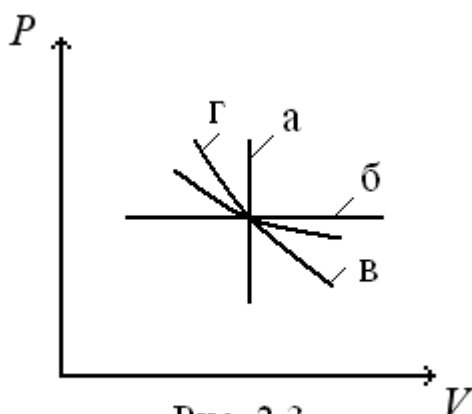


Рис. 2.3

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

Адіабатний процес – процес, що відбувається без теплообміну між системою та зовнішнім середовищем. Його широко застосовують у циклах двигунів внутрішнього згорання, холодильних установках тощо. Для такого процесу $\delta Q = 0$, і рівняння першого закону термодинаміки має вигляд:

$$\delta A = P \cdot dV = -\frac{m}{\mu} C_V dT.$$

Робота в адіабатному процесі виконується за рахунок внутрішньої енергії системи (газу). На основі рівняння Менделєєва–Клапейрона знаходимо:

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

Підставивши це значення 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 $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$, отримаємо:

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0.$$

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

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{const},$$

звідки: $PV^\gamma = \text{const}$.

Це рівняння називають рівнянням Пуассона, а лінію, що зображує адіабатний процес, називають адіабатою. У координатах $P-V$ вона представлена на рис.8.2г.

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

$$VP^{\frac{1}{\gamma}} = \text{const}.$$

якщо за рівнянням Менделєєва–Клапейрона виразити тиск P і об'єм V і підставити їх послідовно, то після незначних математичних перетворень можна одержати рівняння адіабати, виражені через параметри $V-T$ і $P-T$:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}; VT^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const}; TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}; PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const}.$$

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

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

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

Підставимо це значення C_V знайдемо:

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

Розділивши й помноживши праву частину цього рівняння на T_1 і з огляду на рівняння Менделєєва–Клапейрона, отримаємо:

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

На основі рівнянь адіабат $TV^{\gamma-1} = const$ і $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const$ 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, отримаємо:

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

Політропні процеси – це процеси, при протіканні яких теплоємність тіла залишається постійною. Одержимо рівняння політропи на основі першого закону термодинаміки. Якщо з рівняння Клапейрона-Менделєєва виразити $\frac{m}{\mu} dT$ і підставити в рівняння $\frac{m}{\mu} C dT = \frac{m}{\mu} C_V dT + PdV$, 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:

$$PV^n = const,$$

$$де n = \frac{C - C_P}{C - C_V}.$$

C – молярна теплоємність в умовах розглянутого процесу.

$$C = \frac{nC_V - C_P}{n - 1}.$$

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

де n – показник політропи, γ – показник адіабати.

Легко показати, що рівняння політропи охоплює усі раніше описані ізопроееси. Так, при $C = C_V$ $n = \infty$. При $V = const$, що відповідає ізохорному процесу. Якщо $C = C_P$, то $n = 0$ і $P = const$, що відповідає ізобарному процесу. Робота, виконана ідеальним газом у процесі $A_{1-2} = \int_V PdV..$

Оскільки $PV^n = const$, 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.

$$\text{Тоді: } A_{1-2} = P_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{P_1V_1^n}{1-n} V^{1-n} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1V_1^n}{n-1} \cdot [V_1^{1-n} - V_2^{1-n}] = \frac{P_1V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Питання для самоконтролю до розділу:

1. Яким чином можна змінити внутрішню енергію системи?
2. Ізохорний, ізобарний, ізотермічний процес.
3. Адіабатний процес.
4. Політропні процес.

Лекція 9. Друге начало термодинаміки.

План:

- Друге начало термодинаміки;
- Прямий оборотний цикл Карно;
- Зворотний рівноважний цикл Карно;
- Необоротний цикл Карно;
- Статистичний характер другого закону термодинаміки.

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

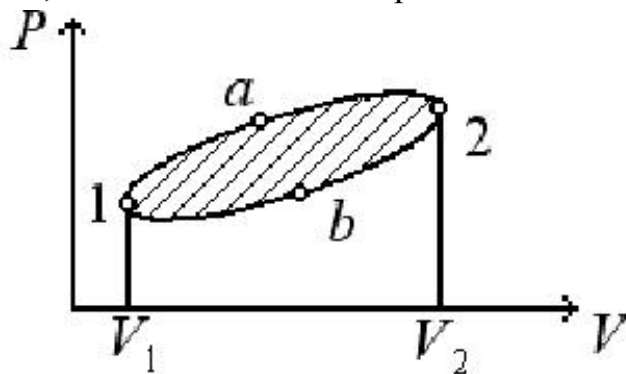


Рис. 9.1

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.

Якщо систему з кінцевого стану B можна повернути у вихідний стан A (рис. 9.1) (байдуже яким способом) не наполягаючи, щоб вона обов'язково проходила ту ж послідовність станів, що й у прямому процесі $A \rightarrow B$, то такий процес $A \rightarrow B$ називають оборотним у широкому розумінні слова; якщо при поверненні системи вона обов'язково повинна проходити ту ж послідовність, що й у прямому процесі $A \rightarrow B$, то такий процес $A \rightarrow B$ 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. 9.1) 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.

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. 9.2:

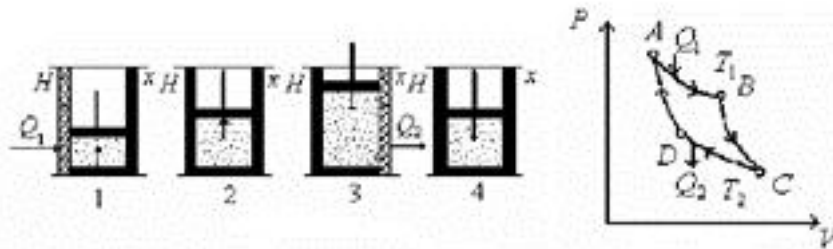


Рис. 9.2

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 теплоізолюваний 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: $Q = Q_1 + Q_2 = A$.

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 дорівнює нулю.

Знаходимо корисну роботу всієї маси газу m 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:

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

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

дорівнювати:

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

Оскільки $Q_2 < 0$, то впливає, 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 $\eta = A / Q_1$ називають термічним коефіцієнтом корисної дії теплового двигуна. Для оборотного циклу Карно він дорівнює:

$$\eta_0 = \frac{A}{A_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Ця формула не містить ніяких даних про властивості робочого тіла та конструкції теплової машини. Отже, звідси впливає, 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.

Теорема Карно служить підставою для встановлення так званої термодинамічної шкали температури. Впливає, 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. У цьому її перевага. 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. 9.3), 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.

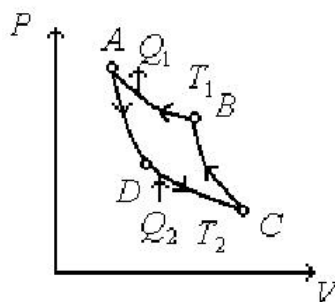


Рис. 9.3

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 $A = Q = Q_1 + Q_2$ і $\eta = A / Q_1$ знаходимо:

$$Q_2 = A - Q_1 = A - \frac{A}{\eta} = -A \frac{1 - \eta}{\eta} = A' \frac{1 - \eta}{\eta}$$

де η – термічний коефіцієнт корисної дії точно такого самого 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 $T_2 + \Delta T_2$:

$$\eta_{н.о.} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 + \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} < \eta_o.$$

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

$$\eta_{н.о.} < \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}$$

де T_{\max} і T_{\min} – екстремальні значення температур нагрівача й холодильника, які одержали загальну назву „джерел теплоти”.

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 одержуємо $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$. Для необоротних циклів:

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

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

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Це співвідношення називають нерівністю Клаузіуса.

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

$$Q^* = Q/T.$$

При нагріванні тіла ($Q > 0$) зведена теплота Q^* позитивна, при охолодженні – негативна. Зведена кількість теплоти, надана тілу на кожній нескінченно малій ділянці процесу, дорівнює $\delta Q/T$. 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. 9.2):

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

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

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

Для оборотного циклу Карно одержуємо:

$$Q_k^* = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Виявилось, 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”:

$$\oint_{об} \delta Q^* \equiv 0$$

Звідси випливає, що підінтегральний вираз $\delta Q/T$, на відміну від δQ , є повним диференціалом деякої функції S :

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

Введену в такий спосіб у 1865 році Р. Клаузіусом функцію S називають ентропією. Подібно до внутрішньої енергії U , ентропія S є однозначною функцією стану системи, 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 маємо:

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

Звідси знаходимо:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{об} = \frac{m}{\mu} C_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$$

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

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

Звідси 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:

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_x + \Delta S_p + \Delta S_{cn}$$

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 $\Delta S_{cn} = 0$. Зміна ентропії нагрівача й холодильника в ізотермічних процесах дорівнює:

$$\Delta S_x = Q_x^* = Q_2 / T_2, \quad \Delta S_H = Q_H^* = Q_1 / T_1$$

Зміна ентропії розглянутої системи дорівнює:

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}.$$

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

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0.$$

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

$$\Delta S \geq 0.$$

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 ($\Delta S_{необ} > 0$)”.

З визначення ентропії $dS = \delta Q / T$ 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:

$$TdS \geq dU + \delta A.$$

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 учений С.Карно в 1824 р. першим довів, що ця обставина має принциповий характер, тобто будь-яка машина повинна містити, крім нагрівача й робочого тіла (наприклад, 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.

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

„Неможливий процес, за якого теплота переходила б самостійно 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 фізики У. Томсон (з 1892 року – 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. Таким чином, за твердженням Томсона, неможливий коловий процес, єдиним результатом якого було б виконання роботи за рахунок зменшення внутрішньої енергії теплового резервуара, 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.

Статистичний характер другого закону термодинаміки

Таблиця 9.1

№ розп.	Комірки			W	P	№ розп.	Комірки			W	P
	I	II	III				I	II	III		
1	abc	–	–	1/27	1	15	–	bc	a	–	
2	–	abc	–	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						

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. 9.1).

Усього можливі 27 різних розподілів, які, внаслідок хаотичного теплового руху молекул газу будуть рівно-імовірні, 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. 9.1).

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:

$$S = k \ln P,$$

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

Питання для самоконтролю до розділу:

1. Термодинамічні процеси.
2. Теорема Карно
3. нерівність Клаузіуса
4. Ентропія
5. Другий закон термодинаміки
6. Статистичний характер другого закону термодинаміки

Лекція 10. Реальні гази

План:

- Відхилення властивостей газів від ідеальних;
- Рівняння Ван-дер-Ваальса. Фізичний зміст постійних, що входять у рівняння Ван-дер-Ваальса;
- Ізотерми Ван-дер-Ваальсівського газу;
- Критичні температура, тиск, об'єм і їх зв'язок із сталими Ван-дер-Ваальса Експериментальні ізотерми.

Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса

При збільшенні густини газів починають відігравати всезростаючу роль об'єм молекул газу та їх взаємодія між собою. У цьому випадку модель ідеального газу й рівняння ідеального газу (Менделєєва-Клапейрона) для одного моля

$$p_{i0}V_{\mu} = RT \quad (10.1)$$

стають непридатними. Тут p_{i0} – тиск ідеального газу на стінки посудини; V_{μ} – об'єм посудини, в якому знаходиться один моль газу; T – температура газу; R – універсальна газова стала.

Для опису поведінки реальних газів було запропоновано багато різних рівнянь. Найпростішим із них і разом з тим таким, що дає досить гарні результати, виявилось рівняння, запропоноване Ван-дер-Ваальсом у 1873 р. Це рівняння було отримано шляхом внесення поправок у рівняння (10.1) і для одного моля газу має вигляд (рівняння Ван-дер-Ваальса для одного моля речовини)

$$\left(p + \frac{a}{V_{\mu}^2} \right) (V_{\mu} - b) = RT. \quad (10.2)$$

Тут a і b – сталі Ван-дер-Ваальса, що мають для різних газів різні значення, які визначаються експериментально; p – тиск реального газу на стінки посудини. Стала a вимірюється в Па·м⁶/моль², стала b – у м³/моль. Обґрунтуємо внесені в рівняння (10.2) поправки.

Кожна молекула реального газу має власний об'єм. Тому молекули рухаються в посудині менш вільно, ніж «точкові» молекули ідеального газу. Ван-дер-Ваальс врахував власний об'єм молекул

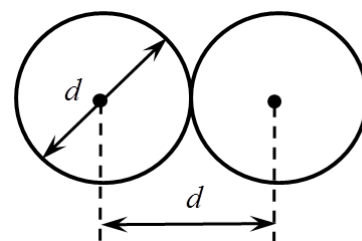


Рис. 10.1 – Відстань, на яку зближуються центри двох молекул, збігаються з діаметром молекули d

газу шляхом заміни в рівнянні Менделєєва-Клапейрона (10.1) повного об'єму посудини V_μ , який займає один моль речовини, на так званий «вільний» об'єм

$$V'_\mu = V_\mu - b, \quad (10.3)$$

в якому можуть рухатися молекули. Тут b – поправка, стала Ван-дер-Ваальса, яка залежить від власного об'єму молекул.

Доведемо, що поправка b у чотири рази більше за власний об'єм усіх N_A молекул одного моля газу (N_A – стала Авогадро).

Нехай у посудині знаходяться тільки дві молекули. Центр кожної із цих молекул не може наблизитися до центра іншої молекули на відстань, меншу за діаметр молекули d (див. рис. 10.1). Отже, для центрів обох молекул є недоступним сферичний об'єм радіуса d , тобто об'єм, який дорівнює

$$\frac{4}{3}\pi d^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

восьми об'ємам молекули. У розрахунку на одну з двох

молекул недоступним виявляється в два рази менший об'єм, який дорівнює об'ємам чотирьох молекул. Оскільки молекули, як правило, зіштовхуються попарно (зіткнення трьох і більше молекул малоймовірні), отриманий нами результат справедливий для будь-якої пари молекул. Звідси випливає, що у розрахунку на кожну молекулу газу недоступним буде об'єм, який дорівнює чотирьом об'ємам молекули, а для всіх молекул в одному молі – об'єм b , який дорівнює чотирьом сумарним об'ємам молекул газу

$$b = N_A \cdot 4 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3. \quad (10.4)$$

Отриманий нами результат потрібно розглядати не як абсолютно точний, а лише як оціночний.

Розглянемо тепер вплив сил молекулярного притягання.

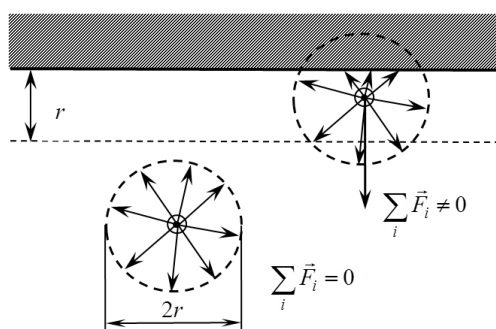


Рис. 10.2 – Молекула в глибині посудини (ліворуч) і в поверхневому шарі (праворуч), r – радіус молекулярної дії

Змінимо модель газу. Молекули будемо вважати точками, між якими діють сили притягання. Сили притягання між молекулами при збільшенні відстані між ними швидко зменшуються. Тому помітна взаємодія молекул між собою має місце лише в межах невеликої відстані r , яка називається радіусом молекулярної дії і яка дорівнює декільком ефективним діаметрам молекули. Сфера радіуса r називається сферою молекулярної дії.

Якщо ця сфера цілком знаходиться усередині газу, то сили, що діють на розглянуту молекулу з боку навколишніх молекул, у середньому врівноважуються (рис. 10.2). Але цього не буде, коли молекула перебуває поблизу границі газу зі стінкою. Тут сфера молекулярної дії лише частково проходить у газі. Кількість молекул, що тягнуть розглянуту молекулу усередину газу, є більшою порівняно з молекулами, що тягнуть її назовні. Таким чином, поблизу стінки виникає шар газу, товщина якого дорівнює радіусу сфери молекулярної дії r . На кожен молекулу, що знаходиться в цьому шарі, діє сила F , яка направлена всередину газу. Величина сили F максимальна, коли молекула перебуває біля самої стінки, і зменшується при видаленні від неї. Коли молекула газу летить до стінки, а потім відбивається від неї, то змінюється її імпульс. На відміну від ідеальних газів, імпульс молекул, що налітають, змінюється не тільки під дією сил тиску з боку стінки, але й під дією сил, з якими їх тягнуть усередину газу молекули шару біля стінки. Зокрема, під дією цих останніх сил молекула може відбитися усередині цього шару, не долетівши до стінки. Це приводить до того, що тиск газу на стінку посудини у випадку реального газу стає меншим, ніж у випадку ідеального газу на величину Δp . Проведемо оцінку величини Δp .

Зрозуміло, що зміна тиску Δp пропорційна середній силі \bar{F} , що діє на одну молекулу з боку молекул шару біля стінки, а також кількості молекул, які падають на стінку (чим більша концентрація молекул n , тим більша кількість молекул, що падають на стінку), на які сила \bar{F} діє. Тому

$$\Delta p \sim n \cdot \bar{F}. \quad (10.5)$$

Також візьмемо до уваги, що середнє значення сили, \bar{F} , що діє на одну молекулу з боку молекул шару біля стінки залежить від кількості молекул у сфері молекулярної дії, яка, в свою чергу, залежить від концентрації молекул n . Отже, $\bar{F} \sim n$. Таким чином, зменшення тиску Δp на стінку посудини для реального газу порівняно з ідеальним буде пропорційною квадрату концентрації

$$\Delta p \sim n \cdot \bar{F} \sim n \cdot n = (N/V)^2 \sim 1/V^2$$

(N – кількість молекул в посудині; V – об'єм посудини) або для одного моля речовини

$$p_{i0} - p = \Delta p_{\mu} = a / V_{\mu}^2, \quad (10.6)$$

де a – стала Ван-дер-Ваальса, яка пов'язана з притяганням молекул між собою.

Зрозуміло, що такі фактори як притягання молекул між собою та відмінний від нуля об'єм молекул діють одночасно. Для того щоб це врахувати, підставимо в (10.1) замість тиску ідеального газу співвідношення, що отримали з (10.6)

$$p_{i0} = p + \Delta p_{\mu} = p + a / V_{\mu}^2,$$

а також замість об'єму посудини V_{μ} , який займає один моль речовини так званий «вільний» об'єм (10.3) $V_{\mu} - b$. У результаті цього отримаємо рівняння Ван-дер-Ваальса (10.2).

Рівняння Ван-дер-Ваальса легко можна записати для довільної кількості молей. Для цього потрібно врахувати, що ν молей газу займають в ν раз більший об'єм, ніж один моль (при однакових температурі і тиску)

$$V = \nu \cdot V_{\mu} \text{ або } V_{\mu} = V / \nu. \quad (10.7)$$

Підставивши це співвідношення до (10.2), отримаємо рівняння Ван-дер-Ваальса для довільної кількості речовини

$$\left(p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} \right) (V - b \cdot \nu) = \nu RT. \quad (10.8)$$

Ізотерми Ван-дер-Ваальсівського газу. Критичні температура, тиск, об'єм і їх зв'язок із сталими Ван-дер-Ваальса

Перейдемо до дослідження рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a \cdot \nu^2}{V^2} \right) (V - b \cdot \nu) = \nu RT.$$

Розкриємо дужки й помножимо отримане співвідношення на V^2 . У результаті рівняння Ван-дер-Ваальса набуває вигляду

$$pV^3 - (b\nu \cdot p + \nu RT)V^2 + a\nu^2V = ab \cdot \nu^3. \quad (10.9)$$

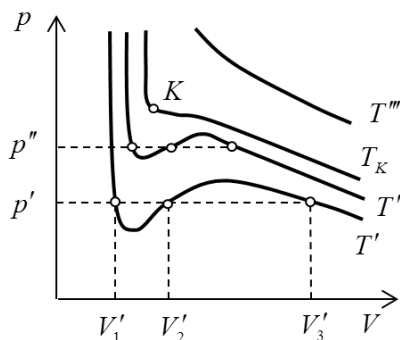


Рис. 10.3 – Ізотерми Ван-дер-Ваальсівського газу ($T' < T'' < T'''$). K - критична точка

Співвідношення (10.9) є кубічним рівнянням відносно V , коефіцієнти якого залежать від параметрів p і T . Це рівняння має три розв'язки, причому залежно від значень коефіцієнтів або всі три розв'язки є дійсними, або один розв'язок є дійсним, а інші два – комплексними. Об'єм може визначатися тільки дійсним числом, тому комплексні розв'язки не мають фізичного змісту й повинні бути відкинутими.

На рис. 10.3 зображені ізотерми Ван-дер-Ваальса для декількох значень температури. Зафіксуємо температуру, наприклад, T' . Для кожного значення тиску p' з рівняння (10.9) отримаємо значення об'єму V . У випадку, коли буде три дійсних кореня, то позначимо їх V_1' , V_2' , V_3' . Зрозуміло, що можливий випадок, коли буде один дійсний корінь. У результаті отримаємо ізотерму. Аналогічно можемо побудувати ізотерми для різних температур, наприклад, T' , T'' , T''' .

Із цих ізотерм випливає, що з підвищенням температури розходження між трьома дійсними розв'язками для об'єму зменшується (порівняйте ізотерми при T' і T''). Починаючи з деякої температури T_K , для кожного газу різної, при будь-якому тиску дійсним виявляється тільки один розв'язок (10.9). Ця температура T_K називається критичною.

При підвищенні температури точки, що відповідають значенням об'єму V_1' , V_2' і V_3' усе більше зближуються й зрештою зливаються при критичній температурі в одну точку K , яку називають критичною точкою (див. рис. 10.3). Для критичної ізотерми критична точка K є точкою перегину. Їй відповідають три співпадаючі між собою розв'язки рівняння (10.9). Дотична до ізотерми в точці K є границею, до якої прямують січні p' , p'' та інші при наближенні температури до критичної. Це означає, що дотична до ізотерми в точці K , як і усі січні, є паралельною осі V . Тому похідна dp/dV в точці K дорівнює нулю. Крім того, у точці перегину повинна бути дорівнювати нулю і друга похідна d^2p/d^2V . Об'єм і тиск, який відповідає точці K , називають відповідно критичним об'ємом V_K та критичним тиском p_K .

Знайдемо, виходячи з рівняння Ван-дер-Ваальса критичні температуру T_k , критичний об'єм V_k та критичний тиск p_k . Для цього розв'яжемо рівняння (78.1) відносно p :

$$p = \frac{\nu RTV^2}{V^2(V - \nu b)} - \frac{a\nu^2(V - \nu b)}{V^2(V - \nu b)} = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \frac{a\nu^2}{V^2} \quad (10.10)$$

і знайдемо першу та другу похідні

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-vb)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad \frac{d^2p}{dV^2} = +\frac{2RT}{(V-vb)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

Розглянемо один моль речовини $\nu = 1$. Поклавши $T = T_K$, $V = V_{\mu,K}$, p_K , знайдемо значення похідних у критичній точці, які повинні дорівнювати нулю:

$$-\frac{RT_K}{(V_{\mu,K} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\mu,K}^3} = 0, \quad \frac{2RT_K}{(V_{\mu,K} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\mu,K}^4} = 0. \quad (10.11)$$

На додаток до цих двох рівнянь напишемо рівняння для критичної точки:

$$p_K = \frac{RT_K}{V_{\mu,K} - b} - \frac{a}{V_{\mu,K}^2}. \quad (10.12)$$

Розв'язання системи (10.11) і (10.12) дає значення для параметрів у критичній точці:

$$V_{\mu,K} = 3b, \quad p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27bR}. \quad (10.13)$$

Таким чином, знаючи сталі Ван-дер-Ваальса a й b , можна знайти $V_{\mu,K}$, p_K й T_K , які називаються критичними величинами. І, навпаки, за відомим значенням критичних величин можуть бути знайдені значення сталих Ван-дер-Ваальса.

Експериментальні ізотерми

В ізотермах Ван-дер-Ваальса, що відповідають температурам нижче критичної (див. рис. 10.4), є область, у якій речовина поводить ся протиприродно. У цій області, що простирається від «дна» впадини до «вершини» горба, збільшення об'єму супроводжується ростом тиску (штрихова лінія). Однорідної речовини з такими властивостями бути не може. Тому доводиться думати, що в зазначеній області речовина стає неоднорідною, тобто, як говорять, розшаровується на дві фази.

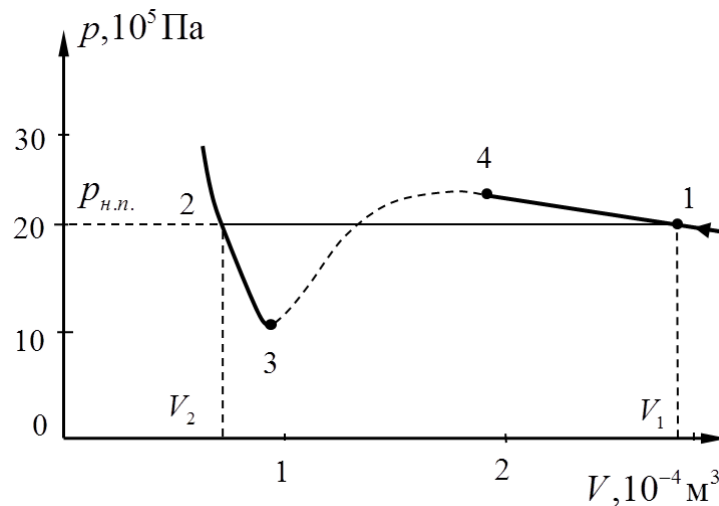


Рис. 10.4 – Ізотерма Ван-дер-Ваальса для азоту при 110 К (критична температура 126 К). $p_{н.п}$ – тиск насиченої пари

У термодинаміці фазою називається сукупність однорідних, однакових за своїми властивостями частин системи. Якщо, наприклад, у закритій посудині знаходиться вода, у якій плавають шматочки льоду, то рідка вода являє собою одну фазу, всі шматочки льоду – другу, а суміш пари води й повітря над рідиною – третю фазу термодинамічної системи.

Щоб отримати ізотерму експериментальним шляхом, потрібно помістити газ у з'єднану з манометром термостатовану посудину, яка закрита поршнем, що може переміщуватися (термостатом називається пристрій для підтримки сталої температури). Потім, рухаючи повільно поршень, потрібно робити одночасно вимірювання тиску й об'єму.

На рис. 10.4 зображені результати подібного дослідження для азоту. Спочатку зі зменшенням об'єму тиск газу росте, причому хід ізотерми досить добре описується рівнянням Ван-дер-Ваальса. Однак, починаючи з об'єму V_1 , тиск у посудині перестає змінюватися. Замість завитка 1–4–3–2 на експериментальній ізотермі маємо прямолінійну ділянку 1–2. Речовина при цьому розшаровується на дві фази: рідку й газоподібну (у цьому можна переконатися, зробивши стінки посудини прозорими). У міру зменшення об'єму конденсується (тобто переходить у рідку фазу) все більша частина речовини, причому процес конденсації відбувається при сталому тиску $p_{н.п}$.

При значенні об'єму V_2 процес конденсації закінчується й речовина знову стає однорідною (але рідкою). Подальше зменшення об'єму супроводжується швидким зростанням тиску, причому хід ізотерми знову приблизно відповідає рівнянню Ван-дер-Ваальса.

Таким чином, рівняння Ван-дер-Ваальса описує не тільки газоподібний стан речовини, але охоплює також перехід речовини в рідкий стан і процес стиснення рідини.

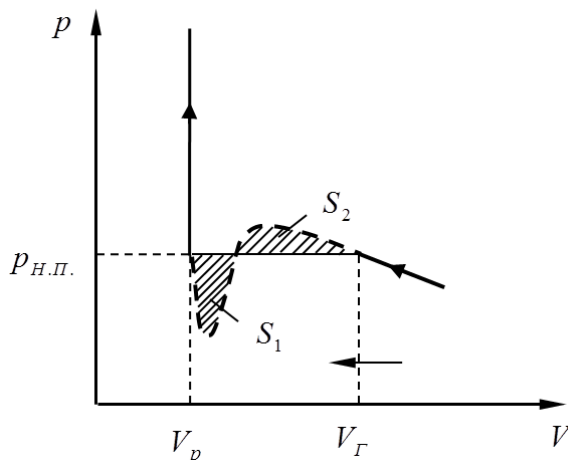


Рис. 10.5 – Заштриховані площі однакові: $S_1 = S_2$. V_r – мінімальний об'єм газу; V_p – максимальний об'єм рідини

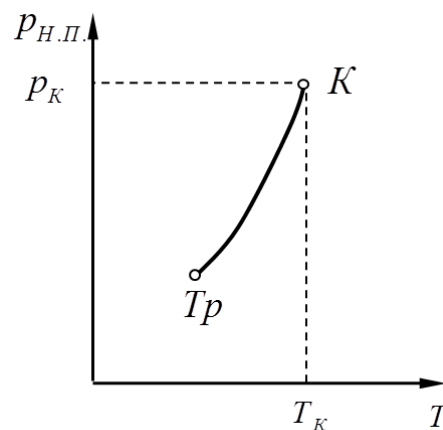


Рис. 10.6 – Залежність тиску насиченої пари від температури: K – критична точка; T_p – потрійна точка

Із зіставлення експериментальної ізотерми з ізотермою Ван-дер-Ваальса бачимо, що ці ізотерми досить добре збігаються на ділянках, що відповідають однорідним станам речовини, але поведуться зовсім неоднаково в області розшарування на дві фази. Замість S -подібної ділянки ізотерми Ван-дер-Ваальса в експериментальній ізотерми є в цій області прямолінійна горизонтальна ділянка. Ґрунтуючись на законах термодинаміки, можна довести, що охоплювані впадиною й горбом площі S_1 й S_2 на рис. 10.5 однакові.

У станах, що відповідають горизонтальній ділянці експериментальної ізотерми, спостерігається рівновага між рідкою й газоподібною фазами речовини. Газ, що перебуває в рівновазі зі своєю рідиною, називається насиченою парою. Тиск $p_{н.п.}$, при якому здійснюється рівновага при даній температурі, називається тиском насиченої пари. Цей тиск росте з температурою (рис. 10.4).

На рис. 10.7 зображені експериментальні ізотерми для ряду значень температури. З рисунка бачимо, що з підвищенням температури горизонтальна ділянка ізотерми скорочується й стягується в точку K при критичній температурі. Відповідно зменшується розходження в густинях рідини й насиченої пари (рис. 10.8). При критичній температурі це розходження повністю зникає й речовина стає однорідною. З рис. 10.7 випливає, що насичена пара може існувати лише при температурах нижче

критичної. Тому графік залежності $p_{н.н.}$ від T на рис. 10.6 закінчується в критичній точці.

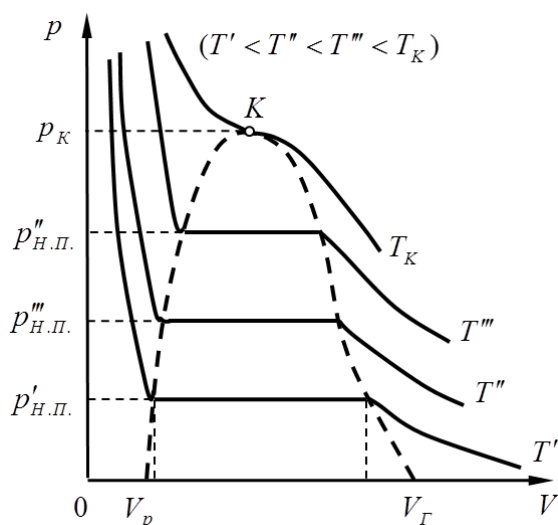


Рис. 10.7 – Сукупність експериментальних ізотерм, що відповідають різним температурам. Область під дзвоноподібною штриховою кривою є областю двофазних станів речовини

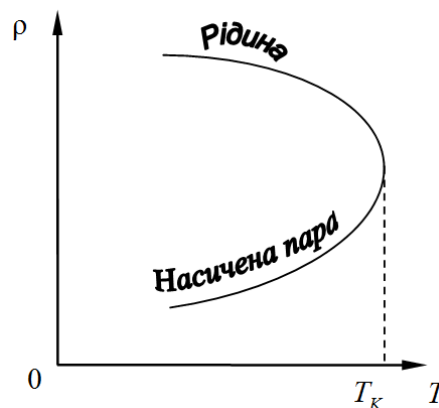


Рис. 10.8 – Залежність густини ρ від температури

Виділимо подумки частину газу, що знаходиться в невеликому об'ємі ΔV . Коли газ перебуває у звичайному (некритичному) стані, збільшення ΔV приводить до зменшення у ньому тиску, внаслідок чого навколишній газ підтискає його до первісного значення. Зменшення ΔV супроводжується збільшенням у ньому тиску, внаслідок чого об'єм ΔV , «потіснивши» своє оточення, знову набуває колишнього значення. Таким способом усуваються помітні неоднорідності газу.

Інакше відбувається у випадку, коли речовина перебуває у критичному стані. Оскільки в критичній точці $dp / dV = 0$, випадкове збільшення (або зменшення) об'єму ΔV не супроводжується зменшенням (відповідно зростанням) тиску, так що відхилення значень ΔV від середнього можуть бути досить великими. Цим пояснюється той факт, що речовина в критичному стані виявляється дуже неоднорідною.

Проведена на рис. 10.7 через крайні точки горизонтальних ділянок дзвоноподібна штрихова крива обмежує область двофазних станів речовини. При температурах вище критичної речовина при будь-якому тиску залишається однорідною. При таких температурах ніяким стисненням не може бути здійснений перехід речовини у рідкий стан.

Поняття критичної температури було вперше введене Д.І.Менделєєвим у 1860 р. Менделєєв назвав її температурою абсолютного кипіння рідини й розглядав як таку температуру, при якій зникають сили зчеплення між

молекулами й рідина перетворюється в пару, незалежно від тиску й займаного нею об'єму.

Дзвоноподібна крива й ділянка критичної ізотерми, що лежить ліворуч від точки K , ділять діаграму p, V на три області (рис. 10.9). Похилим штрихуванням позначена область однорідних рідких станів речовини. Горизонтальним штрихуванням позначена область двофазних станів. Праворуч від дзвоноподібної кривої і верхньої гілки критичної ізотерми розташовується область однорідних газоподібних станів. У ній іноді виділяють позначену буквою «П» частина, яку називають областю пари. Будь-який стан у цій області відрізняється від станів, що лежать в області «Г», тим, що при ізотермічному стисненні речовина, що перебувала спочатку в такому стані, перетерплює процес зрідження. При температурах вищих критичної, як уже відзначалося, речовина не може бути зрідженою ніяким стисненням.

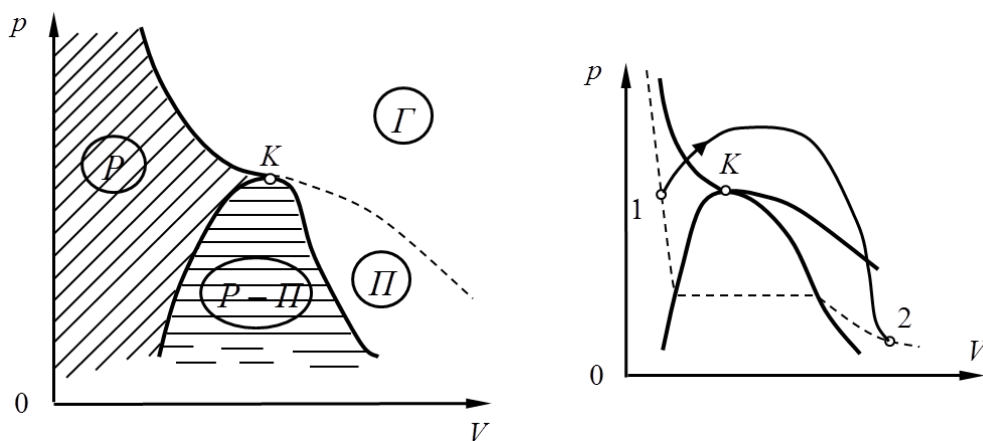


Рис. 10.9 – Області рівноважних станів речовини на діаграмі p, V

Рис. 10.10 – Здійснивши процес, що йде в обхід двофазної області, можна перетворити рідину в газ без розшарування на дві фази

На рис. 10.10 показаний процес, за допомогою якого можна здійснити перехід з рідкого стану в газоподібний (або назад) без розшарування речовини на дві фази. У ході такого процесу речовина увесь час залишається однорідною.

На ділянках 1–4 і 2–3 на рис. 10.4 речовина відносно залежності тиску від об'єму поводить себе нормально. Тому, здавалося б, ці ділянки могли б реалізуватися. Дійсно, при відомих умовах стани, що відповідають цим ділянкам, можуть здійснюватися. Однак ці стани не цілком стійкі: досить, наприклад, попадання в пару або рідину порошини для того, щоб речовина розпалася на дві фази. Подібні не цілком стійкі стани називаються

метастабільними. Речовина в станах 1–4 називається пересиченою парою, а в станах 2–3 – перегрітою рідиною.

При досить низькій температурі ділянка ізотерми 2–3 (див. рис. 10.4) «поринає» під вісь V , тобто значення p стають від’ємними. Речовина під від’ємним тиском перебуває в стані не стиснення, а розтягнення. Такі стани також можуть бути реалізовані. Можна, наприклад, отримати розтягнуту ртуть. Для цього потрібно занурити в ртуть запаяну з одного кінця довгу скляну трубку й, повернувши її запаяним кінцем нагору, обережно витягати назовні. У такій трубці можна отримати стовп ртуті, що значно перевищує 760 мм. Ртуть у трубці буде перебувати в стані розтягання, тобто під від’ємним тиском.

Внутрішня енергія реального газу

Внутрішня енергія реального газу є сумою кінетичної енергії теплового руху молекул і потенційної енергії міжмолекулярної взаємодії молекул. Розглянемо 1 моль газу. Кінетична енергія теплового руху, якщо C_V не залежить від температури (не враховуються коливальні ступені свободи), дорівнює $C_V T$. Потенціальна енергія реального газу обумовлена силами притягання і рівна роботі, яку треба витратити проти сил притягання для того, щоб розвести молекули на нескінченно велику відстань, коли вони не взаємодіють. Оскільки тиск за рахунок тяжіння між молекулами реального газу – це $\frac{a^2}{V_m^2}$, потенціальна енергія

$$P_m = \int_{\infty}^{V_m} \frac{a^2}{V_m^2} dV_m = -\frac{a}{V_m} \quad (10.14)$$

де нижня межа інтеграції обирається з умови рівності нулю при ній потенційної енергії.

Таким чином, внутрішня енергія 1 моля реального газу

$$U_m = C_V T - \frac{a}{V_m} \quad (10.15)$$

росте з підвищенням температури і збільшенням об’єму. Звичайно, внутрішня енергія кількості речовини ν буде в ν раз більше. Якщо газ розширюється без теплообміну з навколишнім середовищем (адіабатний процес, тобто $dQ = 0$) і не здійснює зовнішньої роботи ($\delta A = 0$), то на підставі першого закону термодинаміки одержимо, що

$$U_1 = U_2$$

Отже при адіабатному розширенні без здійснення зовнішньої роботи внутрішня енергія газу не змінюється. Ця рівність для ідеального газу

означала б незмінність температури при адіабатному розширенні. У випадку реального газу (для 1 моля)

$$U_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1}, U_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2}, \quad (10.16)$$

тому

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Оскільки $V_2 > V_1$, то $T_1 > T_2$, тобто реальний газ при адіабатному розширенні без здійснення роботи охолоджується.

Ефект Джоуля–Томсона для газу Ван-дер-Ваальса

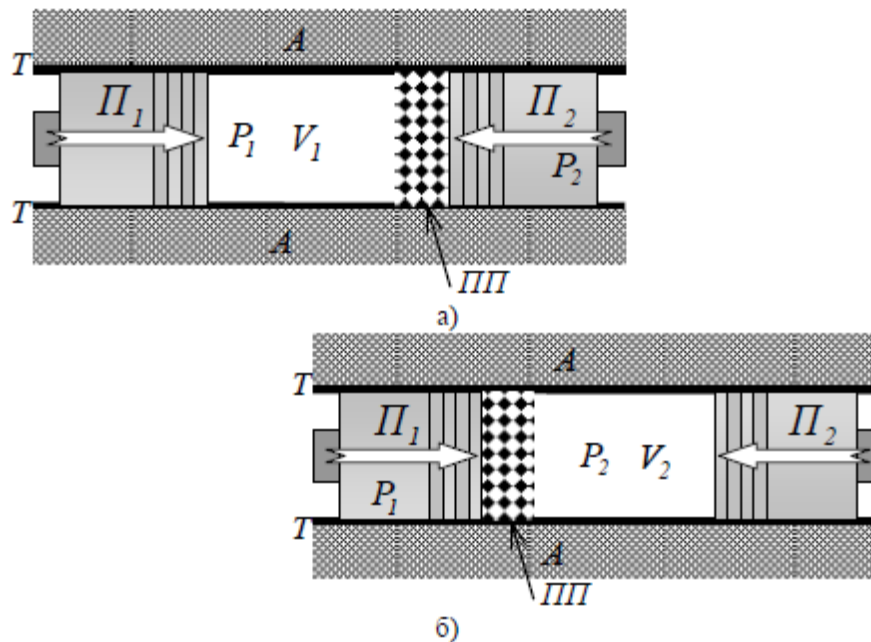


Рис. 10.11. Протікання газу крізь пробку для спостереження диференціального ефекту Джоуля–Томсона: а) положення поршнів на початку досліду, б) положення поршнів наприкінці досліду

Процес Джоуля–Томсона полягає в стаціонарному перетіканні газу з камери, де газ має сталий високий тиск P_1 , до камери, де газ має сталий низький тиск P_2 , за умови адіабатичної ізоляції як камер, так і з'єднувального газопроводу.

У дослідах Джоуля–Томсона брали циліндричну трубку Т, яку було оточено адіабатною оболонкою А (теплоізолюючим матеріалом). Всередині трубки містився пористий переділ ПП з щільної вати. Поршень П1 створював сталий тиск P_1 , внаслідок чого газ з камери об'ємом V_1 перетікав до камери об'ємом V_2 , де він перебував під сталим тиском P_2 , що його створював поршень П2. Обидва поршні було також теплоізолювано.

При протіканні газу зберігається величина ентальпії I . Покажемо це. Оскільки процес є адіабатичним, то $\Delta Q=0$. Оскільки внутрішня енергія є функцією стану, то її зміна $\Delta U=U_2-U_1$. У камері, де газ має сталий низький тиск P_2 , при розширенні від $V=0$ до $V=V_2$ газ виконує роботу $P_2(V_2-0)=P_2V_2$. У камері, де газ має сталий високий тиск P_1 , при стисканні від $V=V_1$ до $V=0$ газ виконує від'ємну роботу $P_1(0-V_1)=-P_1V_1$. За першим законом термодинаміки $\Delta Q=\Delta U+\Delta A$, звідки маємо $0=U_2-U_1+P_2V_2-P_1V_1$, тобто $U_2+P_2V_2=U_1+P_1V_1$, що якраз і означає незмінність ентальпії в процесі Джоуля–Томсона, $I_1=I_2$.

Для ідеального газу $I=U+PV=\nu C_V T+\nu RT=\nu C_P T$. Тому для ідеальних газів незмінність ентальпії в процесі Джоуля–Томсона, $I_1=I_2$, є рівнозначною до незмінності температури: $T_1=T_2$. А для реальних газів це не так: їхня внутрішня енергія залежить не лише від температури газів, але й від їхніх об'ємів, тому їхня температура змінюється: $T_1 \neq T_2$. Зміну температури реального газу в процесі Джоуля–Томсона називають ефектом Джоуля–Томсона.

В термодинаміці розрізняють диференціальний ефект Джоуля–Томсона, коли реальний газ стаціонарним чином протікає крізь пробку, бо зміна тиску при цьому є дуже малою величиною. Відповідно зміна температури при цьому також є малою величиною. Ефект Джоуля–Томсона називають інтегральним, коли зміна тиску є великою, наприклад, $\Delta P \sim 10 \div 100$ атм. При цьому газ перетікає крізь маленький отвір, який називається дроселем, і процес перетікання є турбулентним, нерівноважним, але ентальпія при цьому все одно зберігається, бо кінцевий та початковий стани газу є рівноважними. Інтегральний ефект Джоуля–Томсона використовують для отримання зріджених газів.

Розглянемо диференціальний ефект Джоуля–Томсона. Різницю тисків $\Delta P=P_2-P_1$ вважаємо відомою з експериментальних умов. За відомою різницею ΔP порахуємо зміну температури ΔT реального газу в моделі Ван-дер-Ваальса, $\Delta T = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_I \Delta P$. Оскільки в процесі Джоуля–Томсона газ перетікає з

області високого тиску до області малого тиску, то $\Delta P < 0$. Знак зміни температури визначається знаком похідної $\left. (\partial T / \partial P) \right|_I$. Коли ця похідна є позитивною (в цьому разі ефект Джоуля–Томсона називають позитивним), газ в процесі Джоуля–Томсона охолоджується, $\Delta T < 0$. І навпаки, коли ця похідна є негативною (в цьому випадку ефект Джоуля–Томсона називають негативним), газ нагрівається, $\Delta T > 0$.

Для обчислення похідної $(\partial T/\partial P)|_I$ слід установити зв'язок між тиском P і температурою T в процесі Джоуля–Томсона. Тому розглянемо спочатку ентальпію (яка є незмінною в цьому процесі) як функцію цих змінних, $I=I(P,T)$. Диференціал ентальпії в процесі Джоуля–Томсона дорівнює нулю, $dI = \frac{\partial I}{\partial P}|_T dP + \frac{\partial I}{\partial T}|_P dT = 0$

Звідси знаходимо частинну похідну:

$$\frac{\partial T}{\partial P}|_I = -\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)|_T / \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)|_P \quad (10.17)$$

Диференціал ентальпії у власних змінних: $dI=TdS+VdP$. Звідси дістаємо першу з частинних похідних, що входять до виразу (10.17):

$\frac{\partial I}{\partial P}|_T = T \frac{\partial S}{\partial P}|_T + V$. Для обчислення похідної $(\partial S/\partial P)|_T$ скористаємося

співвідношенням Максвелла $\frac{\partial V}{\partial T}|_P = -\frac{\partial S}{\partial P}|_T$. Іншу частинну похідну,

$(\partial I/\partial T)|_P$, порахуємо як: $(\partial I/\partial T)|_P = vC_p$. Це дозволить визначити $(\partial T/\partial P)|_I$ в такому вигляді:

$$\frac{\partial T}{\partial P}|_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{vC_p} \quad (10.18)$$

Похідну $(\partial V/\partial T)|_P$ для рівняння Ван-дер-Ваальса прямо порахувати неможливо. Але можна скористатися термодинамічною тотожністю

$\frac{\partial P}{\partial T}|_T = -\frac{\partial P}{\partial V}|_P \frac{\partial T}{\partial P}|_V = -1$ і переписати $(\partial V/\partial T)|_P$ через похідні від тиску:

$$\frac{\partial V}{\partial T}|_P = -\frac{\partial P}{\partial T}|_V \frac{\partial V}{\partial P}|_T = \frac{\left(-\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (10.19)$$

Для газу Ван-дер-Ваальса похідні, які входять до (10.19) вже обчислено. З урахуванням яких формула (10.18) набуває вигляду:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T \frac{\partial P}{\partial T}|_V + V \frac{\partial P}{\partial V}|_T}{-vC_p \frac{\partial P}{\partial V}|_T} \Big|_{v=1} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_p \frac{\partial P}{\partial V}|_T}. \quad (10.20)$$

Теплоємність C_p завжди є додатною, похідна $\partial P/\partial V|_T$ в знаменнику (10.20) завжди є від'ємною, тому знак похідної $(\partial T/\partial P)|_I$ залежить від знака чисельника у виразі (10.20). Іншими словами, яким буде ефект Джоуля–Томсона, залежить від співвідношення сил притягання та відштовхування

частинок реального газу (з точки зору математики це визначається співвідношенням констант Ван-дер-Ваальса).

Нехай газ є розрідженим, тоді: $(V - b)^2 \approx V^2$, значить, з рівняння Ван-дер-Ваальса $\frac{\partial P}{\partial V} \approx -\frac{RT}{V^2}$. За цих умов співвідношення (10.20) можна наближено переписати в такий спосіб:

$$\left. \frac{\Delta T}{\Delta p} \right|_I \cong \frac{\frac{bRT}{V^2} - \frac{2a}{V^2}}{-RT C_p / V^2} = \frac{2a/RT - b}{C_p}. \quad (10.21)$$

З (10.21) видно, що існує температура інверсії $T_{\text{інв}}$, при переході через яку ефект Джоуля–Томсона змінюється. Температурою інверсії називають:

$$T_{\text{інв}} = \frac{2a}{Rb} \quad (10.22)$$

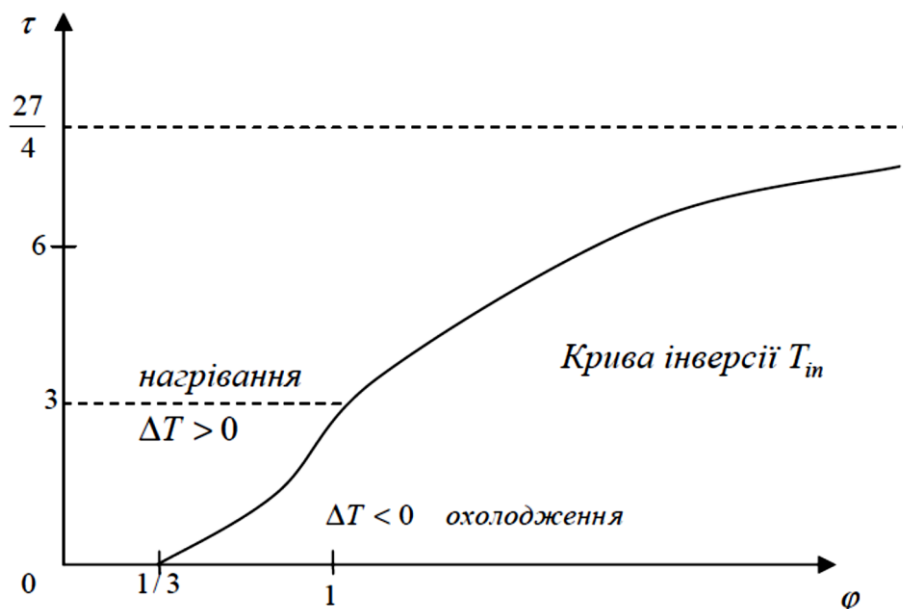


Рис.10.12 Крива інверсії для ефекту Джоуля–Томсона

Якщо температура, за якої відбувається процес Джоуля–Томсона, є низькою, $T < T_{\text{інв}}$, тоді в процесі Джоуля–Томсона реальні гази охолоджуються. Якщо експеримент відбувається за високих температур, $T > T_{\text{інв}}$, тоді реальні гази нагріваються

Якщо $b \rightarrow 0$ (температура інверсії є високою), тоді більшість газів (для них кімнатна температура є нижчою за $T_{\text{інв}}$) за нормальних умов охолоджується, що пояснюється виконанням роботи проти сил молекулярного притягання. Якщо $a \rightarrow 0$ (температура інверсії є низькою),

тоді більшість газів нагрівається, що не є очевидним, бо не впливає з фізичних міркувань.

Цікаво, що такі гази, як водень H_2 та гелій He , в процесі Джоуля–Томсона нагріваються, бо для них температура інверсії є значно меншою за кімнатну температуру. У загальному випадку від’ємний ефект Джоуля–Томсона спостерігається при температурах: $T > \frac{2a}{bR} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2$. Нагадаємо, що рівняння Ван-дер-Ваальса при $V \geq b$ є не зовсім придатним.

Корисним є графічне зображення кривої інверсії, яку зручно представити аналітично в безрозмірених змінних (10.12). Тоді для ефекту Джоуля–Томсона є крива інверсії, вище якої лежить область нагрівання реальних газів, а нижче – область їхнього охолодження.

Зрідження газів

Способи зрідження газів зводяться насамперед до добування низьких температур. Найбільше технічне значення має зрідження повітря. Розглянемо способи зрідження газів.

1. Спосіб зрідження газу з використанням позитивного ефекту Джоуля–Томсона зводиться до того, що коли стиснутий газ розширюється через пористу перегородку або щілину, то робота розширення газу виконується за рахунок внутрішньої енергії газу і тому газ охолоджується. Цей ефект використано в машині Лінде для промислового зрідження повітря.

2. Зріджують гази також охолодженням їх у процесі адіабатичного розширення і виконання зовнішньої роботи. Машини, дія яких ґрунтується на використанні цього способу, називаються детандерами.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Які сили враховує поправка **a** в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
2. Яка розмірність поправки **a** в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
3. Який порядок величини поправки **a** в рівнянні Ван-дер-Ваальса в системі СІ?
4. Які сили враховує поправка **b** в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
5. Яка розмірність поправки **b** в рівнянні Ван-дер-Ваальса?
6. Який порядок величини поправки **b** в рівнянні Ван-дер-Ваальса в системі СІ?
7. Спираючись на які фізичні міркування, на ізотермі Ван-дер-Ваальса будують той відтинок лінії, що описує процес конденсації та випаровування?
8. Чим відрізняється критична ізотерма Ван-дер-Ваальса від інших ізотерм?

9. В яких змінних прийнято записувати рівняння Ван-дер-Ваальса в зведеній формі?
10. Чим відрізняється вираз для внутрішньої енергії реального газу від відповідного виразу у випадку ідеального газу?
11. Чим відрізняється вираз для ентропії реального газу від відповідного виразу у випадку ідеального газу?
12. Що спостерігалось в дослідах Джоуля–Томсона?
13. Чим відрізняються дві області на діаграмі T-V, які розділені кривою інверсії процесу Джоуля-Томсона?
14. Які є способи зрідження газів?

Лекція 11. Рідини.

План:

- Структура рідин;
- Залежність властивостей рідини від будови молекул;
- Поверхневий натяг;
- Вільна поверхнева енергія;
- Умови рівноваги на границі двох рідин і на границі рідина-тверде тіло;
- Капілярні явища;
- Поверхнево-активні речовини;
- Тиск під викривленою поверхнею;
- Рідкі кристали;
- Види рідких кристалів;
- Властивості і застосуванні рідких кристалів.

Будова рідин. Поверхневий натяг рідин. Коефіцієнт поверхневого натягу. Крайовий кут

Будова рідин. Рідини займають проміжне положення між газами й кристалами, і тому вони мають деякі їх властивості. Зокрема, як для рідин, так і для кристалів, характерна наявність певного об'єму. Разом з тим рідина, подібно до газу, набуває форму тієї посудини, у якій вона знаходиться. Для кристалів характерно впорядковане розміщення частинок, у газах вони розміщені хаотично. За допомогою рентгенографічних досліджень з'ясовано, що у рідинах характер розміщення молекул також займає проміжне положення: **у рідинах спостерігається ближній порядок**. Це означає, що відносно будь-якої частинки розміщення найближчих до неї сусідів є впорядкованим. Однак у міру віддалення від даної частинки розміщення відносно неї інших частинок стає усе менш упорядкованим. На далеких відстанях упорядковане розміщення частинок повністю зникає. У кристалах спостерігаємо **дальній порядок**: упорядковане розміщення частинок відносно будь-якої частинки спостерігається в межах значного об'єму.

Через відсутність далекого порядку рідини, за деякими виключеннями, не виявляють анізотропії, яка є характерною для кристалів. У рідинах з видовженими молекулами спостерігається однакова орієнтація молекул у межах значного об'єму, чим обумовлюється анізотропія оптичних і деяких інших властивостей. Такі рідини отримали назву **рідких кристалів**. У них упорядкована тільки орієнтація молекул, взаємне ж розміщення молекул, як і у звичайних рідинах, далекого порядку не виявляє.

Тепловий рух молекул у рідинах має такий характер. Кожна молекула протягом деякого часу коливається біля певного положення рівноваги. Час від часу молекула стрибком переміщується в нове положення рівноваги, яке знаходиться від попереднього на відстані порядку розмірів самих молекул. Цим пояснюється течія рідин. З підвищенням температури частота таких стрибкоподібних переміщень зростає, внаслідок чого в'язкість рідин зменшується. Відзначимо, що в'язкість газів зростає з підвищенням температури.

Поверхневий натяг. Молекули рідини розміщуються так близько одна до одної, що сили протягування між ними є достатньо великими. Через швидке зменшення сил протягування між молекулами при збільшенні відстані між ними помітна дія молекул одна на одну існує лише в межах невеликої відстані r , яка називається **радіусом молекулярної дії**, і, яка дорівнює декільком ефективним діаметрам молекули. Сфера радіуса r називається **сферою молекулярної дії**.

Таким чином, кожна молекула зазнає протягування з боку всіх молекул, що знаходяться усередині сфери молекулярної дії, центр якої збігається із центром даної молекули. Для молекули, яка знаходиться від поверхні рідини на відстані більшій за r , результуюча сила протягування до сусідніх молекул у середньому дорівнює нулю (рис. 11.1). Коли ж молекула знаходиться від поверхні на відстані, яка менша за r , то ситуація стає іншою. Через те що густина газоподібного середовища над поверхнею рідини у багато разів менше густини рідини, то у тій частині сфери молекулярної дії, яка знаходиться за межами рідини, молекул практично не буде. Тому на молекулу, яка знаходиться в поверхневому шарі товщиною, що дорівнює r , діє сила \vec{F} , яка направлена усередину рідини. Модуль цієї сили збільшується при переході від внутрішньої до зовнішньої границі цього шару.

При переході молекули із глибини рідини в поверхневий шар над нею виконується діючими в цьому шарі силами (про які йшла мова вище) від'ємна робота. У результаті цього кінетична енергія молекули зменшується, перетворюючись у потенціальну енергію. Це подібно до випадку, коли над тілом, яке летить вгору, сила земного тяжіння виконує

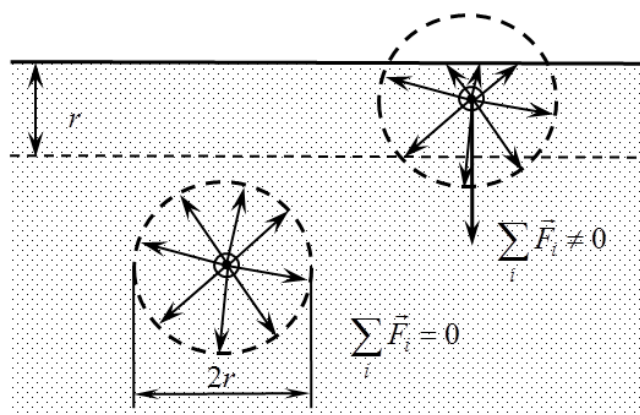


Рис. 11.1 – Молекула в глибині рідини (ліворуч) і в поверхневому шарі (праворуч), r – радіус молекулярної дії

від'ємну роботу, що приводить до перетворення кінетичної енергії тіла в потенціальну. Таким чином, молекули в поверхневому шарі мають додаткову потенціальну енергію. Поверхневий шар у цілому має додаткову енергію, яка входить складовою частиною у внутрішню енергію рідини.

Положення рівноваги відповідає мінімуму потенціальної енергії. Тому за умови відсутності зовнішніх сил рідина набуває форму з мінімальною поверхнею, тобто форму кулі. Звичайно ми спостерігаємо рідини, на які діє сила земного тяжіння. У цьому випадку рідина набуває форму, що відповідає мінімуму сумарної енергії – потенціальної енергії у полі сил тяжіння й поверхневої енергії.

Наявність поверхневої енергії обумовлює прагнення рідини до скорочення своєї поверхні. Рідина поводить себе так, ніби вона була обмежена пружною плівкою, що прагне стиснутися. Насправді ніякої плівки, що обмежує рідину зовні, немає. Поверхневий шар складається з тих же молекул, що й вся рідина, і взаємодія між молекулами в поверхневому шарі описана вище.

Коефіцієнт поверхневого натягу. Виділимо уявно ділянку поверхні рідини, що обмежена замкненим контуром. Прагнення цієї ділянки до скорочення приводить до того, що вона діє на іншу частину поверхні з дотичними до поверхні силами, які перпендикулярні в кожному місці до відповідного елемента контура. **Ці сили називають силами поверхневого натягу.**

Сила поверхневого натягу будь-якої межі поверхні рідини пропорційна довжині межі

$$F = \sigma l,$$

де l – довжина межі рідини; σ – **коефіцієнт поверхневого натягу** (вимірюється в Н/м). Таким чином, поверхневий натяг σ чисельно дорівнює силі, яка діє на одиницю довжини межі рідини.

Розглянемо рамку з рухомою «невагомою» перемичкою довжиною a , що затагнута рідкою плівкою (рис. 11.2). Плівка обмежена із двох боків поверхневим шаром. Тому шар рідини граничить із перемичкою з обох боків по контуру довжиною $2a$ й, отже, діє на перемичку з силою, що дорівнює $2a\sigma$. Для того щоб перемичка не переміщувалася, до неї потрібно прикласти зовнішню силу F так, щоб врівноважити силу поверхневого натягу. Збільшивши зовнішню силу F на дуже малу величину, перемістимо

Поверхн. шар рідини

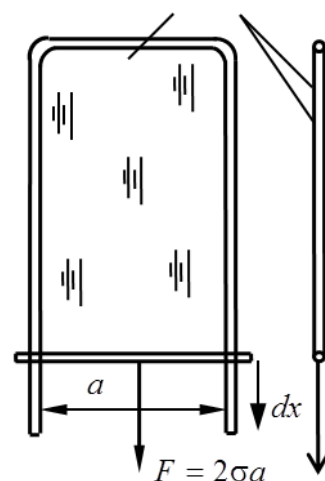


Рис. 11.2

перемичку на відстань dx . При цьому перемичка виконає над плівкою рідини роботу

$$d'A = Fdx = 2a\sigma dx = \sigma dS, \quad (11.1)$$

де dS – збільшення площі поверхневого шару плівки.

Результатом виконання роботи (11.1) є збільшення площі поверхневого шару на dS й, отже, зростання поверхневої енергії на $dE_{нов}$:

$$d'A = dE_{нов}. \quad (11.2)$$

З порівняння виразів (11.1) і (11.2) випливає, що

$$dE_{нов} = \sigma dS.$$

Таким чином, поверхневий натяг σ чисельно дорівнює додатковій енергії, яку має одиниця площі поверхневого шару. Відповідно до цього σ можна вимірювати не тільки в ньютонках на метр, але також і в джоулях на квадратний метр (Дж/м²).

Зазначимо, чим більша сила, яка діє на молекулу у поверхневому шарі, тим більший коефіцієнт поверхневого натягу σ .

Особливі умови, у яких перебувають молекули поверхневого шару, є й у твердих тілах. Отже, тверді тіла також мають поверхневий натяг.

Крайовий кут. Коли межують одна з одною відразу три речовини – тверде, рідке й газоподібне (рис. 11.3), рідке тіло набуває таку форму, при якій сума потенціальної енергії рідини у полі сил тяжіння й поверхневої енергії всіх тіл є мінімальною. Звідси випливає, що контур, який є межею усіх трьох речовин, розміщується на поверхні твердого тіла так, щоб сума проєкцій трьох прикладених до кожного елемента контура сил

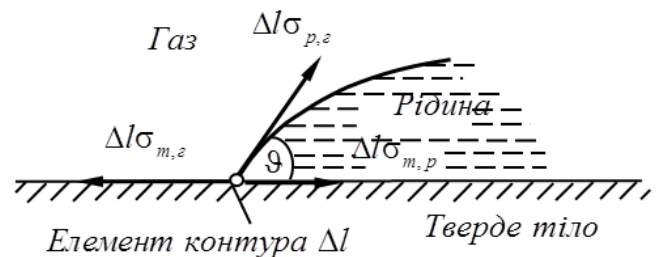


Рис. 11.3 – Вдovж контура, що лежить на поверхні твердого тіла, границь відразу три речовини. Елемент контура Δl перпендикулярний до площини рисунка. Сума проєкцій трьох сил поверхневого натягу на межу розділу рідини й твердого тіла дорівнює нулю. φ – крайовий кут

поверхневого натягу на напрямок, у якому елемент контура може переміщуватися (тобто на напрямок вздовж дотичної до поверхні твердого тіла), дорівнював нулю (в іншому випадку рівновага буде відсутня).

Кут φ між дотичними до поверхонь твердого тіла й рідини, який відлічується усередині рідини, називається **крайовим кутом**.

Позначимо поверхневий натяг на границі твердого тіла й рідини через $\sigma_{m,p}$, на границі твердого тіла й газу – через $\sigma_{m,z}$ і на границі рідини й газу – через $\sigma_{p,z}$. Залежно від співвідношення між цими величинами крайовий кут

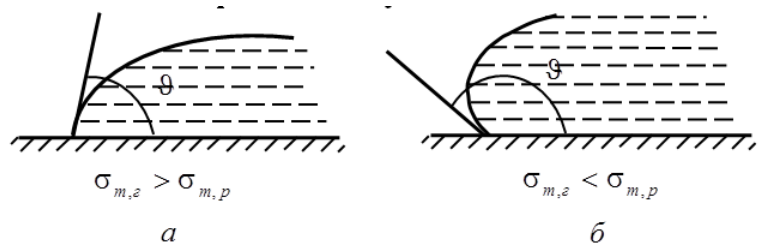


Рис. 11.4 – Крайовий кут ϑ при частинному змочуванні (а) і незмочуванні (б)

може набувати значення від 0 до π . Якщо $\sigma_{m,z} > \sigma_{m,p}$, кут ϑ виявляється гострим, якщо $\sigma_{m,z} < \sigma_{m,p}$, кут ϑ тупий. У першому випадку говорять про **часткове змочування**, а в другому – про частинне незмочування рідиною твердого тіла (рис. 11.4).

Якщо $\sigma_{m,z} > (\sigma_{m,p} + \sigma_{p,z})$, виявляється енергетично вигідною заміна поверхні тверде тіло–газ двома поверхнями: тверде тіло–рідина й рідина–газ. У цьому випадку крайовий кут дорівнює нулю й рідина необмежено розтікається по поверхні твердого тіла – відбувається **повне змочування**. Якщо $\sigma_{m,p} > (\sigma_{m,z} + \sigma_{p,z})$, енергетично вигідна заміна поверхні тверде тіло–рідина двома поверхнями: тверде тіло–газ і рідина–газ. У цьому випадку крайовий кут дорівнює π й рідина повністю відділяється від поверхні твердого тіла, торкаючись її в одній тільки точці – має місце **повне незмочування**.

Формула Лапласа. Капілярні явища. Висота піднімання й опускання рідини в капілярах

Формула Лапласа.

Прагнення поверхні рідини до скорочення приводить до того, що тиск під викривленою поверхнею рідини виявляється іншим, ніж під плоскою поверхнею. Під опуклою поверхнею тиск більше, а під увігнутою менше, ніж під плоскою (рис. 11.5). У випадку увігнутої поверхні поверхневий шар, прагнучи скоротитися, розтягує рідину.

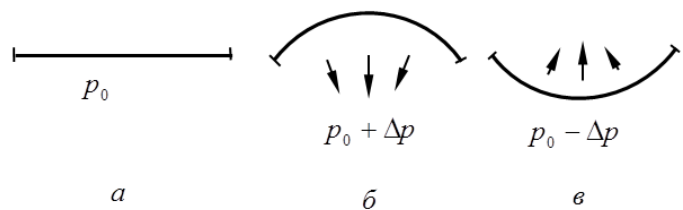


Рис. 11.5 – Тиск під плоскою (а), опуклою (б) і увігнутою (в) поверхнями рідини

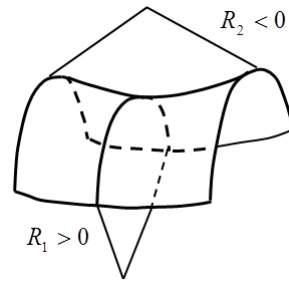
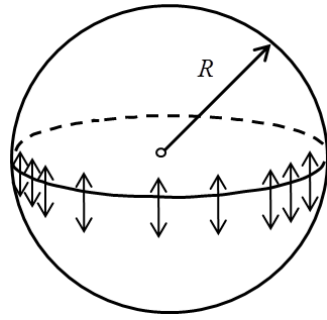


Рис. 11.6 – Дві півкулі, на які уявно розсічена кругла крапля рідини, притискаються одна до одної силами поверхневого натягу

Рис. 11.7 – Радіуси кривизни двох взаємно перпендикулярних нормальних перетинів сідлоподібної поверхні мають протилежні знаки

Додатковий тиск, обумовлений викривленням поверхні, повинен бути пропорційним поверхневому натягу σ й кривизні поверхні. Обчислимо додатковий тиск для сферичної поверхні рідини. Розсічемо уявно сферичну краплю рідини радіуса R площиною на дві півкулі (рис. 11.6). Через поверхневий натяг поверхневі шари півкуль притягуються один до одного із силою

$$F = 2\pi R\sigma$$

($2\pi R$ – довжина границі поверхневих шарів півкуль). Ця сила притискає півкулі одна до одної по поверхні площею $S = \pi R^2$ й, отже, зумовлює додатковий тиск

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\sigma}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (11.3)$$

Кривизна сферичної поверхні всюди однакова й береться такою, що дорівнює $1/R$. Для характеристики довільної поверхні вводиться поняття середньої кривизни, яке визначається через кривизну нормальних перетинів. **Нормальним перетином** поверхні в деякій точці називається лінія перетину цієї поверхні із площиною, що проходить через нормаль до поверхні в розглянутій точці. Для сфери будь-який нормальний перетин є коло. У загальному випадку різні нормальні перетини, що проходять через одну і ту саму точку, мають різний радіус кривизни. У геометрії доводиться, що напівсума зворотних радіусів кривизни

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11.4)$$

для будь-якої пари взаємно перпендикулярних нормальних перетинів має одне і теж значення. Ця величина і є **середньою кривизною** поверхні в

даній точці. Легко зрозуміти, що середня кривизна циліндра у два рази менше кривизни сфери того ж радіуса.

Радіуси R_1 й R_2 у формулі (11.4) є алгебраїчними величинами. Якщо центр кривизни нормального перетину знаходиться під поверхнею, радіус кривизни вважається додатним. Якщо ж центр кривизни нормального перетину знаходиться над поверхнею, радіус кривизни вважається від'ємним (рис. 11.7). Таким чином, неплоска поверхня може мати середню кривизну, яка дорівнює нулю. Для цього потрібно, щоб радіуси кривизни R_1 й R_2 були однакові за модулем й протилежні за знаком.

У сфери $R_1 = R_2 = R$, тому $H = 1/R$. Замінивши у виразі (11.4) $1/R$ через H , прийдемо до формули

$$\Delta p = 2H\sigma. \quad (11.5)$$

Лаплас довів, що формула (11.5) справедлива для поверхні будь-якої форми, якщо під H розуміти середню кривизну поверхні в тій точці, під якою визначається тиск. Таким чином, у загальному випадку

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (11.6)$$

Ця формула називається **формулою Лапласа**.

Капілярні явища.

Поверхневий натяг приводить до того, що поблизу стінок посудини поверхня рідини викривляється (дотична до поверхні рідини утворює зі стінкою кут, який дорівнює крайовому куту, що, як правило, відмінний від $\pi/2$). У вузькій круглій трубці, яку називають **капіляром**, або у вузькому зазорі між двома стінками

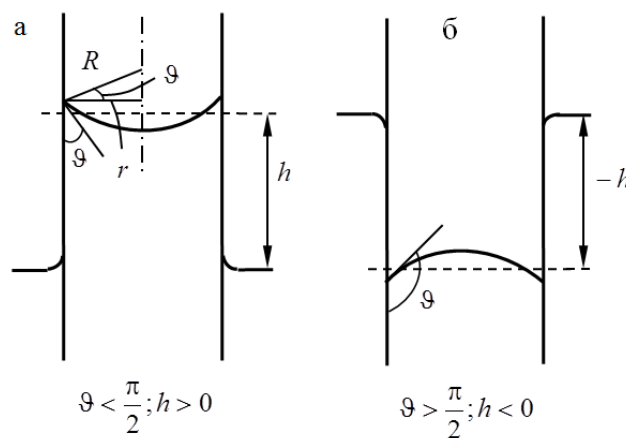


Рис. 11.8 – Рідина у капілярі у випадку змочування (а) незмочування (б)

викривленою виявляється уся поверхня (рис. 11.8). Вигнуті поверхні рідини в капілярах називаються **менісками**. Якщо рідина змочує стінки капіляра, меніск має ввігнуту форму, якщо не змочує – опуклу форму.

Коли капіляр занурений одним кінцем у рідину, налиту в широку посудину, тиск під меніском відрізняється від тиску під плоскою поверхнею в широкій посудині на величину Δp , яка обумовлена формулою (11.3). У результаті рівень рідини в капілярі при змочуванні буде вище, ніж у посудині, а при незмочуванні – нижче.

Піднімання або опускання рівня рідини у вузьких трубках одержало назву **капілярності**. У широкому змісті під капілярними явищами розуміють всі явища, що обумовлені поверхневим натягом. Зокрема, обумовлений формулою (11.6) тиск називається **капілярним тиском**.

Між рідиною в капілярі й у широкій посудині встановлюється різниця рівнів h , при якій капілярний тиск Δp урівноважується гідростатичним тиском ρgh :

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh, \quad (11.7)$$

де R радіус кривизни меніска. З рис. 82.4 бачимо, що радіус кривизни меніска й радіус капіляра пов'язані співвідношенням $R = r / \cos \vartheta$, де ϑ – крайовий кут. Підставивши це значення R в (11.5) і розв'язавши отриману рівність відносно h , прийдемо до формули

$$h = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{\rho gr}, \quad (11.8)$$

де σ – поверхневий натяг на границі рідина – газ; ϑ – крайовий кут; ρ – густина рідини; g – прискорення вільного падіння; r – радіус капіляра.

Якщо рідина змочує стінки капіляра, кут ϑ гострий, відповідно $\cos \vartheta$, а отже, і h додатні (рідина піднімається в капілярі). Якщо рідина не змочує стінки капіляра, то кут ϑ тупий, відповідно $\cos \vartheta$, а виходить, і h від'ємні (рідина опускається в капілярі).

Капілярністю пояснюються багато явищ, наприклад усмоктування рідин промокальним папером і тканинами (рушниками), підняття гасу по гноту, підйом ґрунтових вод у ґрунті й ін.

Рідкі кристали

Рідкі кристали - це рідини, для яких характерним є певний порядок розміщення молекул і, як наслідок цього, анізотропія механічних, електричних, магнітних та оптичних властивостей. І хоч рідкі кристали поєднують у собі властивості твердого тіла та ізотропної рідини, електро- і магнітооптичні явища в них досить специфічні і, як правило, не мають відповідних аналогів у твердій та ізотропній рідкій фазах. Якщо немає зовнішніх дій, в рідких кристалах має місце анізотропія діелектричної проникності, магнітної сприйнятливості, електропровідності та теплопровідності. У них спостерігається подвійне заломлення світлових променів та дихроїзм.

Способи одержання рідких кристалів

Необхідною умовою прояву мезоморфізму є існування геометричної анізотропії молекул. Які повинні бути довгими і порівняно вузькими. Залежно від геометрії молекул система може проходити через одну або кілька мезофаз до переходу в ізотропну рідину. Переходи в ці проміжні стани можуть спричинятися суто термічними процесами (**термотропний мезоформізм**) або впливом розчинника (**ліотропний мезоформізм**).

У рідких кристалів після досягнення певної температури руйнується тривимірна ґратка, але вони після цього не переходять у рідкий ізотропний стан, а зберігають дво- або одновимірну впорядкованість внаслідок анізотропії молекул. Відкриття рідких кристалів було пов'язано з тим, що при плавленні деяких речовин замість прозорого розплаву утворюється мутний. Мутність його зумовлена неупорядкованим подвійним променезаломленням подібно до кристалів кварцу та ісландського шпату. З підвищенням температури у таких речовин спостерігається перехід до звичайного ізотропного прозорого розплаву.

Як уже зазначалося, за способом одержання рідкі кристали поділяють на термотропні і ліотропні. Термотропні рідкі кристали утворюються при нагріванні твердих кристалів або охолодженні ізотропної рідини і існують у певному інтервалі температур. Ліотропні рідкі кристали утворюються при розчиненні твердих органічних речовин у різних розчинниках, наприклад у воді. Термотропні і ліотропні рідкі кристали мають кілька модифікацій рідкокристалічних фаз, кожній з яких на фазовій діаграмі відповідає певна область. Температурний інтервал існування рідкокристалічних фаз залежить від речовини і може знаходитись як при низьких (до -60°C), так і при високих температурах (до 400°C).

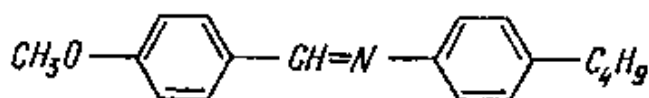


Рис. 11.9 Молекула типового рідкого кристалу

На рис. 11.9 зображено молекулу типового термотропного рідкого кристала, що подібна до стержня. Характерним для таких кристалів є наявність двох або трьох бензольних кілець. До ліотропних рідких кристалів належать системи мило-вода; це розчин так званих амфифільних сполук. Кожна молекула таких речовин має полярну „голову”, яка розчинна у воді і нерозчинна у вуглеводах. Друга частина молекули - це вуглеводневий ланцюжок, який не розчиняється у воді. Це призводить до виникнення ламелярних (шаруватих) фаз у водних розчинах. В яких полярні „голови”

повернуті до прошарків води, а вуглеводневі ланцюжки повернуті один до одного, утворюючи бішар (рис. 11.10).

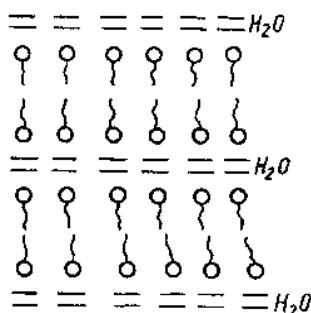


Рис.11.10 Утворення бішару.

Напрямок переважаючого орієнтування молекул характеризують одиничним вектором L , який називають директором.

Типи рідких кристалів

Термотропні рідкі кристали, за класифікацією французького хіміка-мінеролога Ш.Фріделя (1832-1899), поділяють на три типи: нематичні, смектичні та холестеричні. В основу такої класифікації покладено вигляд функції густини ρ і локальної орієнтації L молекул.

Для нематичного типу структури рідких кристалів $\rho = \text{const}$ і $L = \text{const}$. У такому кристалі молекули довгими осями спонтанно орієнтовані майже паралельно одна одній (рис. 11.11а).



Рис.11.11 Структури рідких кристалів: а) нематичного типу, б) смектичного типу

Для смектичного типу структури функція $L = \text{const}$, а ρ періодична вздовж осі, наприклад OZ , і стала у площині XOY (рис. 11.11б). Цей тип структури характеризується двовимірною впорядкованістю молекул при паралелізації їх та ранжуванні центра мас молекул. Смектичні рідкі кристали мають шарувату структуру. Можливі різні типи упаковок молекул у шарах, внаслідок чого смектичні рідкі кристали мають велику кількість модифікацій.

Найскладніший тип упорядкування для холестеричних рідких кристалів, що характеризуються сполученням паралельних нематичних шарів. Напрям осей молекул у кожному з наступних шарів повернутий на певний кут відносно напрямів цих осей у попередніх шарах. Для таких систем $\rho = \text{const}$, а L модульовано за напрямом так, що кінці векторів L утворюють гвинтову лінію у вигляді спіралі з певним кроком (рис. 11.12). У площині $ХОУ$ холестерині рідкі кристали мають таку ж плинність. Як і нематичні рідкі кристали. А вздовж осі OZ їхні механічні властивості подібні до властивостей смектичних рідких кристалів. Внаслідок такого упорядкування холестерині рідкі кристали мають унікальні оптичні властивості.

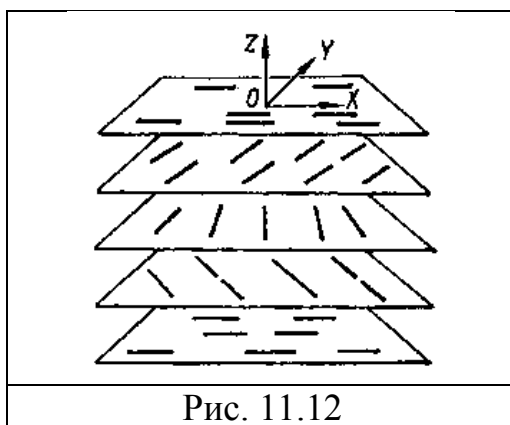


Рис. 11.12

Оскільки крок спіралі для різних холестеричних рідких кристалів має величину від десятих долей мікрометра до нескінченності, то видиме та інфрачервоне світло дифрагує на таких структурах, що зумовлює селективне відбивання світлових хвиль, які поширюються у напрямі осі OZ . За межами інтервалу довжин хвиль, для яких має місце селективне відбивання, холестерині рідкі кристали мають значну оптичну активність (у 10^2 - 10^3 разів більшу, ніж у органічних рідин у твердих кристалів). Прикладом холестеричних рідких кристалів є ефіри холестерину.

Ліотропні рідкі кристали мають більш складну структуру, ніж термотропні. Ліотропні рідкі кристали досить поширені у природі, особливо в живих організмах (мембрани клітин, віруси тощо).

Виявлено новий тип рідких кристалів, які утворюються дископодібними молекулами.

Рідкі кристали містять складні анізотропні молекули, і тому практично неможливо врахувати всі види взаємодії між ними. При розгляді окремих випадків враховують такі типи міжмолекулярних сил: взаємодію сталих диполів; дисперсійну взаємодію молекул, розглядуваних як дипольні осцилятори. Зумовлені притяганням між молекулами; стеричне відштовхування, зумовлене скінченними розмірами молекул у моделях

жорстких важких стержнів або ланцюжків жорстких кульок; індукційну взаємодію сталого молекулярного диполя з диполями, наведеними в молекулах, що оточують їх.

Анізотропія електричних і оптичних властивостей поряд з властивістю плинності рідких кристалів зумовлює різноманітність електрооптичних ефектів. Найбільш важливі орієнтаційні ефекти, зумовлені впливом зовнішнього електричного поля на орієнтацію молекул у рідких кристалах. Ці явища вперше виявив В.К.Фредерікс і їх називають переходами Фредерікса.

Електрооптичні властивості рідких кристалів лежать в основі широкого застосування їх. Зміна орієнтації L у нематичному рідкому кристалі вимагає електричної напруги порядку 1В і потужності порядку 1мкВт , що можна забезпечити безпосереднім передаванням сигналів з інтегральних схем без їхнього додаткового підсилення. Тому рідкі кристали широко застосовуються в малогабаритних електронних годинниках, калькуляторах, вимірювальних приладах як індикатори і табло для відображення відповідної інформації. В комбінуванні з фото чутливими напівпровідниковими шарами рідкі кристали застосовуються як підсилювачі і перетворювачі зображень, а також як пристрої оптичної обробки інформації.

Залежність кроку спіралі холестеричного рідкого кристала від температури дає можливість використовувати плівки цих речовин для спостереження розподілу температури на поверхні різних тіл. Цей метод застосовується також у медицині для діагнозу запальних процесів, візуалізації теплового вимірювання тощо.

Електричні властивості

Більшість застосувань рідких кристалів пов'язана з управлінням їх властивостями шляхом додатку до них електричних дій. Податливість і «м'якість» рідких кристалів по відношенню до зовнішніх дій роблять їх виключно перспективними матеріалами для застосування в пристроях мікроелектроніки, для яких характерні невелика електрична напруга, мале споживання потужності і малі габарити. Тому для забезпечення оптимального режиму функціонування РК елемента в якому-небудь пристрої важливо добре вивчити електричні характеристики рідких кристалів.

Іншою важливою обставиною є те, що провідність в рідких кристалах носить іонний характер. Це означає, що відповідальними за перенесення електричного струму в РК є не електрони, як в металах, а набагато масивніші частинки. Це позитивно і негативно заряджені фрагменти молекул (або самі молекули), що віддали або захопили надмірний електрон. З цієї причини електропровідність рідких кристалів сильно залежить від кількості і хімічної

природи домішок, що містяться в них. Зокрема, електропровідність нематика можна цілеспрямовано змінювати, додаючи в нього контрольовану кількість іонних добавок, в якості яких можуть виступати деякі солі.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Які рідини називають рідкими кристалами?
2. Що називають радіусом молекулярної дії ?
3. Які сили називають силами поверхневого натягу ?
4. Як визначається коефіцієнт поверхневого натягу?
5. Що називають крайовим кутом?
6. Які види змочування є ?
7. Записати формулу Лапласа.
8. Що називають капіляром?
9. Як визначити капілярний тиск?
10. Які є способи одержання рідких кристалів ?
11. Які є типи рідких кристалів?

Лекція 12. Фазові переходи

План:

- Поняття фази;
- Крива фазової рівноваги;
- Випаровування;
- Рівняння Клапейрона — Клаузіуса;
- Кипіння.

Фаза в термодинаміці. Фазове перетворення першого і другого роду. Приклади фазових перетворень. Діаграма станів

Нагадаємо, що у термодинаміці **фазою** називається сукупність однорідних, однакових за своїми властивостями частин системи. Різні фази однієї й тієї ж речовини можуть знаходитися в рівновазі, дотикаючись одна до одної. Така рівновага спостерігається лише в обмеженому інтервалі температур, причому кожному значенню температури T відповідає своє значення тиску p . Сукупність станів рівноваги двох фаз зображується на діаграмі p, T лінією

$$p = f(T). \quad (12.1)$$

На діаграмі p, V сукупність рівноважних станів зображується відрізком горизонтальної прямої, причому кожній парі значень p і T відповідає свій відрізок (див. рис. 10.7). Стани, що відповідають різним точкам такого відрізка, відрізняються розподілом речовини між фазами. Кінцям відрізка відповідають однофазні стани. При переході речовини з однієї фази в іншу, точка, що зображує стан на діаграмі p, V , переміщується уздовж відрізка. Вся сукупність станів, що зображена на діаграмі p, V горизонтальним відрізком прямої, на діаграмі p, T зображується одною точкою, що визначає значення p й T , при яких здійснюється перехід.

Перехід речовини з однієї фази в іншу, як правило, супроводжується поглинанням або виділенням деякої кількості теплоти, яка називається **теплотою фазового перетворення**. Наприклад, при таненні льоду поглинається теплота плавлення, при замерзанні води виділяється така ж кількість теплоти.

Переходи, що супроводжуються поглинанням або виділенням теплоти, називаються **фазовими перетвореннями першого роду**. Існують перетворення однієї кристалічної модифікації (різновиду) речовини в іншу, які не зв'язані поглинанням або виділенням теплоти. Їх називають **фазовими перетвореннями другого роду**.

При фазових перетвореннях другого роду густина речовини не змінюється. Існує стрибкоподібна зміна питомої теплоємності і деяких інших характеристик. Прикладом перетворення другого роду може служити перехід заліза з феромагнітного стану в парамагнітний, який відбувається при температурі Кюрі.

До числа фазових перетворень другого роду слід віднести перехід у надпровідний стан, виконаний при відсутності магнітного поля, і перехід між двома рідкими фазами гелію, які називають гелієм-I і гелієм-II.

Три фази однієї й тієї ж речовини (тверда, рідка й газоподібна, або рідка й дві тверді, або, нарешті, три тверді) можуть знаходитися в рівновазі тільки при визначених значеннях температури й тиску, яким на діаграмі p, T відповідає точка, і яку називають **потрійною**.

У термодинаміці доводиться, що рівновага більш ніж трьох фаз однакової речовини є неможливою. Це твердження підтверджується дослідом.

У потрійній точці сходяться три криві рівноваги фаз, узятих попарно (рис. 12.1). Крива випаровування нам уже відома (див. рис. 10.6). Крива плавлення визначає умови рівноваги між твердою й рідкою фазами речовини (наприклад, між рідкою водою й льодом); ця крива йде в нескінченність. **Сублімацією** називається безпосередній (без плавлення) перехід із кристалічного стану в газоподібний. Крива сублімації визначає умови рівноваги між твердою (кристалічною) і газоподібною фазами речовини.

Діаграми, подібні до зображеної на рис. 12.1, називаються **діаграмами станів** речовини. Вони визначають рівноважні стани, тобто такі стани, у яких речовина при незмінних зовнішніх умовах перебуває нескінченно довго. Будують діаграми стану на основі експериментальних даних.

Криві плавлення, випаровування й сублімації розбивають координатну площину p, T на три області. Ліворуч від кривої сублімації й плавлення лежить область твердої фази, між кривими плавлення й випаровування знаходиться область рідких станів, і, нарешті, праворуч від кривої випаровування й сублімації знаходиться область газоподібних станів. Будь-яка точка в одній із цих областей зображує відповідний однофазний стан речовини. Будь-яка точка, що лежить на одній з кривих, що розмежовує

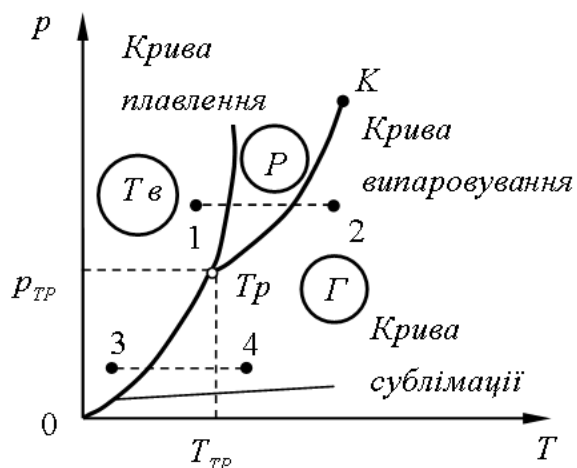


Рис. 12.1 – Діаграма стану речовини

області, визначає умови рівноваги двох відповідних фаз речовини. Потрійна точка зображує стан рівноваги всіх трьох фаз.

Діаграма стану дозволяє визначити, які перетворення буде мати речовина при різних процесах. Наприклад, якщо взяти речовину в стані, який зображено точкою 1 на рис. 12.1, і його ізобарично нагріти, то речовина буде проходити послідовність станів, які зображені штриховою прямою 1–2, – кристалічний, рідкий, газоподібний. Якщо ж взяти речовину у стані, який зображений точкою 3, і також ізобарично нагріти, то послідовність станів 3–4 буде іншою: кристали перетворюються безпосередньо в газ, минаючи рідку фазу.

Із рис. 12.1 випливає, що рідка фаза може перебувати в рівновазі тільки при тиску не меншому за тиск у потрійній точці p_{TP} . У більшості звичайних речовин тиск у потрійній точці значно менше атмосферного, внаслідок чого перехід цих речовин із твердого стану в газоподібний здійснюється через проміжну рідку фазу. Наприклад, у води $p_{TP} = 6,10 \text{ ГПа}$ (4,58 мм рт. ст.). У випадку вуглекислоти (CO_2) $p_{TP} = 5,11 \text{ атм}$. Тому при атмосферному тиску вуглекислота може існувати тільки у твердому й газоподібному станах. Тверда вуглекислота (називають сухим льодом) на повітрі сублімує, а не тане.

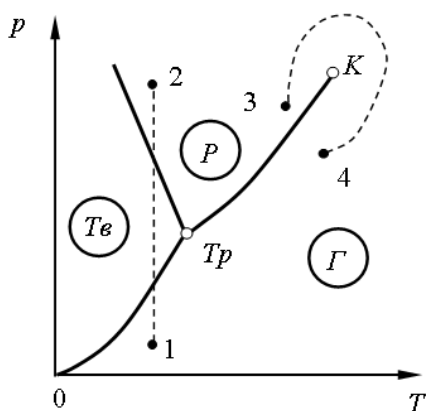


Рисунок 12.2 – Діаграма стану речовини, густина якої при плавленні зменшується

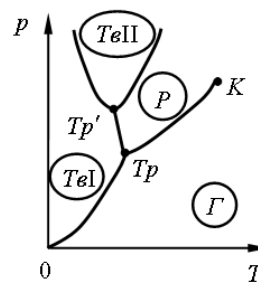


Рисунок 12.3 – Діаграма стану речовини, що має дві кристалічні модифікації

Нахил кривої плавлення залежить від того, як поводить себе при плавленні густина речовини. Якщо густина рідини більша за густину кристалів, крива плавлення нахилена вправо, як на рис. 12.1. Якщо при плавленні густина речовини зменшується (так поводить себе, наприклад, вода), то крива плавлення нахилена вліво (рис. 12.2). В останньому випадку поведінка речовини при деяких процесах може виявитися досить своєрідною.

Якщо взяти подібну речовину в стані, що зображений на рис. 12.2 точкою 1, і її ізотермічно стиснути (штрихова пряма 1–2), то в ході стиснення газоподібна речовина спочатку затвердіє, а потім стане рідкою. Це відбувається тільки при температурах, які нижче критичної.

Крива випаровування закінчується в критичній точці K . Тому можливим є процес, що відбувається в обхід критичної точки K (див. штрихову лінію 3–4 на рис. 80.2). У цьому випадку перехід з рідкого стану в газоподібний відбувається безперервно, через послідовність однорідних станів. На рис. 10.10 подібний перехід зображений суцільною лінією 1–2.

Для речовини, що має кілька кристалічних модифікацій, діаграма стану має більш складний характер. На рис. 12.3 зображена діаграма для випадку двох кристалічних модифікацій. У цьому випадку є дві потрійні точки. У точці T_p в рівновазі знаходяться газ, рідина й перша кристалічна модифікація, у точці T_p' рідина й обидві кристалічні модифікації. У води є сім різних модифікацій льоду. Відповідно є ряд потрійних точок.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса відображає особливості фазових переходів першого роду. Виведемо це рівняння, розглядаючи систему, у якій при постійних тиску та температурі у рівновазі перебувають рідина та її пара. Якщо випарити рівноважним чином визначену кількість (наприклад, 1 моль) рідини, то змінення внутрішньої енергії буде дорівнювати

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \text{ або}$$

$$U_{\Pi} - U_p = T(S_{\Pi} - S_p) - P(V_{\Pi} - V_p).$$

Звідси

$$U_{\Pi} + PV_{\Pi} - TS_{\Pi} = U_p + PV_p - TS_p$$

і

$$G_{\Pi} = G_p.$$

Якщо змінити температуру та тиск системи, то мольні енергії Гіббса теж зміняться і будуть дорівнювати

$$G_{\Pi} + dG_{\Pi} \text{ і } G_p + dG_p.$$

Змінення P і T проведемо так, щоб система у новому стані знов перебувала у рівновазі. Тоді

$$G_{\Pi} + dG_{\Pi} = G_p + dG_p,$$

$$dG_{\Pi} = dG_p.$$

Тобто, щоб при змінненні температури та тиску рівновага не змінилася, змінювання мольної енергії Гіббса (хімічного потенціалу) пари повинно дорівнювати її змінненню для рідини.

Використовуючи вираз для диференціала енергії Гіббса, отримуємо

$$-S_{II}dT + V_{II}dP = -S_p dT + V_p dP,$$

або

$$(V_{II} - V_p)dP = (S_{II} - S_p)dT.$$

Ураховуючи, що випарювання проводиться при постійній температурі, приріст ентропії при переході рідини у пару можна виразити через приховану теплоту випарювання (ΔH_B)

$$S_n - S_p = \frac{\Delta H_B}{T}.$$

Беручи до уваги отримане співвідношення, отримуємо

$$\Delta H_B = T(V_{II} - V_p) \frac{dP}{dT}. \quad (12.2)$$

Це рівняння Крапейрона-Клаузіуса у диференціальному вигляді. Його можна записати і для інших фазових переходів. Так, для возгонки (сублімації)

$$\Delta H_C = T(V_{II} - V_T) \frac{dP}{dT}. \quad (12.3)$$

Для плавлення

$$\Delta H_{nl} = T(V_p - V_T) \frac{dP}{dT}. \quad (12.4)$$

У загальному випадку будь-якого фазового переходу

$$\Delta H_\phi = T(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT}. \quad (12.5)$$

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса подає залежність тиску пари над рідиною або твердим тілом (рівновага рідина-пара або тверде тіло-пара) від температури або залежність температури плавлення (рівновага тверде тіло-рідина) від тиску. Ці залежності, як правило, подають у вигляді діаграм стану. У наступних розділах при розгляданні діаграм стану ми будемо використовувати виведені співвідношення.

Для фазових переходів з участю пари (випарювання, сублімація, конденсація) отримане рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна перетворити у більш зручне для практичного використання рівняння. Для цього необхідно зробити такі припущення:

- 1 Пар мати за ідеальний газ, для одного моля якого $PV = RT$;
- 2 Знехтувати мольним об'ємом рідкої або твердої речовини порівняно до мольного об'єму пари;

Знехтувати залежністю теплоти фазового переходу від температури (це справедливо для невеликих інтервалів температур).

Тоді для процесу випарювання, наприклад, можна записати

$$\Delta H_g = TV_{II} \frac{dP}{dT}.$$

Але $V_{II} = RT / P$ і звідси

$$\Delta H_B = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT},$$

або

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2}. \quad (12.6)$$

Інтегруючи цей вираз у межах від P_1 до P_2 і відповідно від T_1 до T_2 , отримуємо

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_B}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}.$$

При інтегруванні співвідношення (12.6) у вузькому довільному інтервалі температур отримуємо

$$\ln P = -\frac{\Delta H_B}{RT} + B. \quad (12.7)$$

Тут B – стала інтегрування. Для процесу сублімації

$$\ln P = -\frac{\Delta H_C}{RT} + B'. \quad (12.8)$$

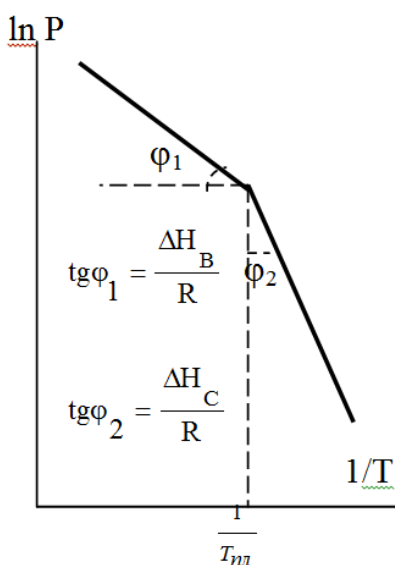


Рис. 12.4 – Залежність $\ln P = f(1/T)$

Рівняння (12.7) і (12.8) показують, що логарифм тиску пари над твердою і рідкою речовиною лінійно залежить від зворотної температури (рис.12.4). Нахил цих прямих залежить від величини теплоти фазового переходу. Оскільки, пряма для твердої речовини є більш крутою, ніж пряма для рідини. Точка перетину цих прямих відповідає температурі плавлення речовини.

Виведені нами залежності $\ln P = f(1/T)$ мають велике практичне значення. За допомогою таких рівнянь розраховують значення тиску насиченої пари над рідкою та твердою речовинами при різних температурах. Справа у тому, що у довідниках з фізичної хімії є багато даних що до тисків насичених парів у вигляді коефіцієнтів рівняння:

$$\ln P = B - A/T.$$

Тут $A = \Delta H / R$, а P – тиск насиченої пари, що поданий у мм ртутного стовпа. При цьому зазначається температурний інтервал, у якому

виконується ця залежність. І якщо необхідно знати тиск насиченої пари над будь-якою речовиною, зовсім необов'язково виміряти цей тиск експериментально, а слід лише знайти коефіцієнти А і В у довіднику. Наприклад, тиск насиченої пари над твердим $ZnCl_4$ відшуковують за допомогою рівняння

$$\lg P = -\frac{5370}{T} + 11,709 \quad (503-673 \text{ К}).$$

Звідки $\Delta H_C (ZnCl_4) = 102,7 \text{ кДж/моль}$.

Питання для самоконтролю до розділу

1. Що називають фазою ?
2. Що таке фазовий перехід першого роду?
3. Що таке фазовий перехід другого роду?
4. Що таке потрійна точка?
5. Що називають сублімацією?
6. Записати рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
7. Записати диференціальне рівняння Клапейрона-Клаузіуса.

Лекція 13. Рідкі Розчини

План:

- Розчинність;
- Теплоота розчинення;
- Ідеальні розчини;
- Закон Рауля;
- Закон Генрі;
- Осмотичний тиск.

Розчинність

Розчинність різних речовин в одному і тому ж розчиннику або якої небудь речовини в різних розчинниках може коливатися в досить широких межах. *Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) в насиченому розчині.* Найчастіше розчинність (k) визначають числом одиниць маси безводної речовини, що насичує за певних умов 100 одиниць маси розчинника

$$k = \frac{m(\text{реч.}) \cdot 100}{m(p - \text{ка})} \quad (13.1).$$

Насичені розчини характеризуються динамічною рівновагою (при постійній температурі):

Нерозчинена речовина \Leftrightarrow Речовина в розчині.

У таких розчинах міститься максимальна при даній температурі кількість речовини.

Насиченим розчином називається такий розчин, який знаходиться в рівновазі з твердою фазою розчиненої речовини і містить максимально можливу за даних умов кількість цієї речовини.

Якщо розчин містить менше розчиненої речовини, чим необхідно для насичення, то такий розчин називається *ненасиченим*. У ненасичених розчинах межа насичення не досягнута, але, змінюючи, наприклад, температуру розчину, можна її досягти.

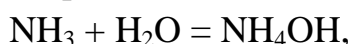
Деякі речовини можуть утворювати так звані *пересичені розчини*, які при певній температурі містять більше розчиненої речовини, чим це обумовлено межею розчинення. Проте на відміну від насичених розчинів, які є термодинамічно стабільними системами, пересичені розчини – метастабільні (нестійкі) системи. Вони утворюються при повільному і обережному охолодженні насичених розчинів деяких речовин. Тому при внесення в такий розчин затравки у вигляді кристала тієї ж самої речовини, яка утворює пересичений розчин, або іншої речовини з подібною

кристалічною формою, в осад випадає (кристалізується) надлишок цієї речовини, а розчин стає насиченим (стабільним), в ньому встановлюється рівновага:

Осад \Leftrightarrow розчинена речовина (розчин)

Пересичені розчини утворюють такі солі, як сульфат і тіосульфат натрію Na_2SO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Розчинність газів в рідинах залежить від тиску і температури. Крім того, необхідно враховувати хімічну природу газу і можливість утворення хімічних сполук при взаємодії газу з розчинником. За однакових умов (температурі і тиску) розчинності у воді азоту і аміаку неоднакові. Насправді, аміак енергійно взаємодіє з водою, утворюючи амоній гідроксид:



тоді як молекулярний азот не утворює з водою ніяких сполук. От чому при кімнатній температурі в одному об'ємі води розчиняється всього 0,02 об'єми азоту і приблизно 700 об'ємів аміаку.

Залежність розчинності газу від тиску виражається законом Генрі-Дальтона: **розчинність газу при постійній температурі в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску.**

$$m = kp \quad (13.2),$$

де m – маса газу, який розчиняється в 1 л розчинника; p – тиск газу (або парціальний тиск у разі суміші газів); k – коефіцієнт, який характеризує природу компонентів розчину.

Розчинність газів при постійному тиску зменшується із зростанням температури. Кип'ятінням розчину можна практично повністю позбавитися розчинених в рідині газів.

Розчинність різних твердих речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватися в широких межах. При підвищенні температури розчинність більшості твердих речовин збільшується, проте для деяких сполук вона може зменшуватися. Зменшення розчинності з підвищенням температури характерне для речовин, розчинення яких супроводжується виділенням теплоти. Це, наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В деяких випадках зменшення розчинності обумовлене зміною характеру твердої фази, яка насичує розчин. Наприклад, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при температурі $32,4^\circ\text{C}$ зневоднюється і розчинність безводного Na_2SO_4 зменшується при підвищенні температури.

Існують таблиці розчинності твердих речовин. На підставі таблиць розчинності можна зробити висновки щодо доцільності очищення від домішок речовин **перекристалізацією**. Якщо розчинність солі різко змінюється з підвищенням температури (наприклад, розчинність KNO_3 при

0°C дорівнює 13,3 г солі на 100 г води, а при 100°C – відповідно 246 г), то вихід солі після її перекристалізації досягає 80-90% від узятій для очистки цим методом кількості речовини.

Теплота розчинення

Розчини як двох і більш компонентні системи, склад яких може змінюватися в достатньо широких межах, нагадують механічні суміші. Проте зміна складу розчинів ще не означає, що між компонентами розчинів немає хімічної взаємодії.

Фізична теорія розчинів, основоположниками якої були відомі фізикохіміки Я. Вант-Гофф і С. Арреніус, розглядає процес розчинення як простий розподіл (діспергування) однієї речовини у всьому об'ємі іншої, і таким чином, властивості розчинів повинні залежати тільки від концентрації розчиненої речовини. За фізичною теорією розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

Згідно хімічної теорії розчинів, розробленої Д.І. Менделєєвим, між компонентами розчину здійснюється хімічна взаємодія. Утворення і існування розчину неможливе без взаємодії між всіма частками, які його утворюють. Розчин є динамічною системою, між компонентами якої відбувається безперервний обмін.

Важливим положенням хімічної теорії розчинів є твердження про рівноцінність компонентів розчину: розчинника і розчиненої речовини.

У своїх працях Д.І. Менделєєв показав, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називаються *сольватами (гідратами)*, а процес їх утворення в результаті взаємодії компонентів розчину – *сольватацією (гідратацією)*. Термін “гідрати” і “гідратація” застосовують, коли розчинником є вода.

Існування сольватів (гідратів) в розчині підтверджується виділенням сполук з розчинів у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Так, якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад CuSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, то потім з розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Подібним образом поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинників також можна добути кристалосольвати. Наприклад, CaCl_2 і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ з метиловим спиртом утворюють сольвати $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Про утворення сольватів можна спостерігати за зовнішніми змінами, які відбуваються з розчинами, наприклад по зміні об'єму розчину при

розчиненні (білий купрум(II) сульфат CuSO_4 утворює блакитні розчини, а синій безводний CoCl_2 – рожеві розчини).

В результаті протікання процесів сольватації або гідратації розчинення речовин в розчинниках супроводжується певним енергетичним ефектом. Зміна ентальпії при розчиненні одного моля речовини називається **ентальпією розчинення** цієї речовини в даному розчиннику. Тепловий ефект розчинення (екзо- або ендотермічний) залежить від двох величин: енергії кристалічних ґраток речовини і енергії взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника (ентальпія сольватації). Процес розчинення супроводжується спочатку руйнуванням ґраток речовини (витрачається енергія, яка дорівнює по величині енергії кристалічних ґраток речовини, але протилежна за знаком) і сольватацією. Якщо позначити енергію кристалічних ґраток E , а ентальпію сольватації ΔH_1 , то теплота розчинення ΔH_0 дорівнюватиме алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_0 = -E + \Delta H_1 \quad (13.3).$$

З цього рівняння витікає, що розчинення відбувається з виділенням теплоти (*екзоефект*), якщо ентальпія сольватації більше енергії кристалічних ґраток, тобто $\Delta H_1 > E$. При $E > \Delta H_1$ розчинення супроводжується поглинанням теплоти (*ендоефект*). Прикладами ендотермічних процесів є розчинення KNO_3 , NH_4NO_3 , NaCl , KCl , KNCS та ін. Навпаки, розчинення кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl і лугів NaOH , KOH відбувається з виділенням теплоти.

Таким чином, існування в розчинах і твердому стані сольватів (гідратів), а також теплові ефекти, що супроводжують процеси розчинення, свідчать про те, що розчини є проміжним станом між механічними сумішами і хімічними сполуками.

Сучасна теорія розчинів є об'єднанням фізичної і хімічної теорій розчинів, основи якої було закладено роботами російських учених, зокрема Каблуковим і Кистяковським.

Температура кипіння і температура замерзання розчинів

Температура кипіння і температура замерзання розчинів залежать від тиску пари розчинів. Зниження пари розчину викликає підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Рауль показав (другий закон), що **підвищення температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип}}$) або зниження температури замерзання ($\Delta t_{\text{зам}}$) розчину прямо пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини, або**

$$\Delta t_{\text{кип}} = k_{\text{еб}} C_m \quad (13.4);$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} C_m \quad (13.5),$$

де C_m – молярна концентрація розчину; $k_{еб}$ і $k_{кр}$ – коефіцієнти пропорційності, *ебуліоскопічна* і *криоскопічна* сталі.

Закон Рауля і відхилення від нього

Розчином називають тверду, рідку або газоподібну гомогенну систему, що складається із декількох речовин, відносні кількості яких можуть змінюватися у широких межах.

У розчині двох речовин розрізняють розчинник та розчинену речовину. Розчинником є та речовина, яка у чистому вигляді існує у тому самому агрегатному стані, що і розчин. Якщо це справедливо для обох компонентів, то розчинником є речовина, відносна кількість якої більша.

Ми розглянемо деякі властивості рідких розчинів неелектролітів, тобто речовин, що у розчинах не дисоціюють на іони і, тому не проводять електричний струм.

Якщо маємо розчин, то складно слідкувати за зміненням його термодинамічних властивостей, досліджуючи сам розчин. З цією метою простіше використовувати пару, яка перебуває у рівновазі з розчином. Оскільки при рівновазі $\mu_{п} = \mu_{ж}$, то можна визначити хімічний потенціал рідкого розчину, визначаючи хімічний потенціал рівноважної суміші парів над розчином. Цей потенціал буде пов'язаний з тиском (див. лекцію 6). У загальному випадку пара над рідким розчином декількох компонентів також містить усі компоненти. Загальний тиск пари буде складатися з парціальних тисків компонентів.

У найпростішому випадку розчинів подібних речовин, наприклад, бензолу та толуолу, суміші спиртів тощо. Парціальний тиск будь-якого компонента над розчином буде пропорційний його мольній частці у розчині.

Для першого компонента (розчинника)

$$P_1 = k \cdot X_1,$$

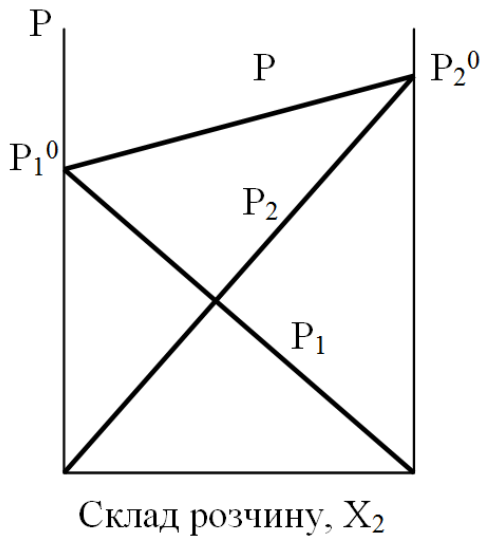
де k – коефіцієнт пропорційності, X_1 – мольна частка розчинника у розчині. Але при $X_1 = 1$ $P_1 = P_1^0$, отже,

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1. \quad (13.6)$$

Тут P_1^0 – тиск пари над чистими розчинниками. Отриманий вираз є записом **закону Рауля**, що може бути сформульований так: **парціальний тиск пари будь-якого компонента над розчином пропорційний мольній частці цього компонента у розчині та тиску пари чистого компонента**
 $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$.

Підставляючи у рівняння (13.6) $X_1 = 1 - X_2$, отримуємо $P_1 = P_1^0(1 - X_2)$ і

$$\frac{P_1^0 - P}{P_1^0} = X_2.$$



Склад розчину, X_2
Рис. 13.1 – Ілюстрація закону Рауля

Відповідно до цієї формули закон Рауля можна сформулювати по-іншому: **відносне зниження тиску пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини у розчині.**

Графічна залежність (13.6) наведена на рис. 13.1. Розчини, що підлягають закону Рауля, називаються **ідеальними розчинами**. Пара над розчином може при цьому бути не ідеальною, а розчин – ідеальним.

Загальний тиск пари над розчином P буде лінійною функцією мольної частки

будь-якого із компонентів розчину:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot X_2 = X_1(P_1^0 - P_2^0) + P_2^0 = X_2(P_2^0 - P_1^0) + P_1^0.$$

Інша залежність буде, якщо розглядати загальний тиск як функцію складу пари. Зазначаючи мольну частку у парі через Y , отримуємо для другого компонента (розчиненої речовини):

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 \cdot X_2}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)X_2}.$$

Винесемо за дужки у знаменнику P_1^0 та позначимо $P_2^0/P_1^0 = a$, отримуємо

$$y_2 = \frac{a \cdot X_2}{1 + (a-1)X_2}. \quad (13.7)$$

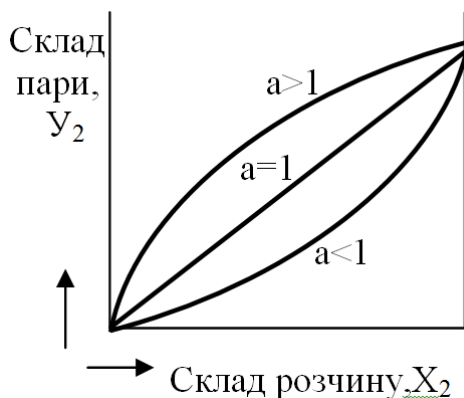


Рис. 13.2 – Залежність складу пари від складу розчину

Ми прийшли до важливого висновку про те, що склад пари та склад рідини у загальному випадку не збігаються. Тільки коли $a = 1$, (тобто $P_1^0 = P_2^0$), $Y = X$. На рис.8.2 наведена залежність складу пари (Y_2) від складу розчину для різних величин a . Розв'язавши рівняння (13.7) відносно X_2 та підставивши цю величину у вираз для загального тиску, отримуємо

залежність загального тиску від складу пари:

$$P = P_1^0 + \frac{(P_2^0 - P_1^0) \cdot Y_2}{a - (a-1) \cdot Y_2}$$



Рис. 13.3 – Залежність тиску пари від складу розчину та пари

На рис. 13.3 наведені залежності загального тиску від складу розчину і пари. Лінія $P = f(X)$ називається **лінією рідини**, лінія $P = f(Y)$ - **лінією пари**. Вище лінії рідини міститься область рідини, нижче лінії пари – область пари. Між ними – область гетерогенної рівноваги рідини і пари. Перетин ізобари з цими лініями визначає склади розчину та пари, що перебувають у рівновазі при даному тиску.

Реальні розчини, з якими доводиться працювати на практиці більшою або меншою мірою відрізняються за властивостями від ідеальних розчинів. У реальних розчинах спостерігаються позитивні або негативні відхилення від ідеальності. За позитивних відхилень криві тиску пари вище прямих, що властиві ідеальним розчинам (рис.8.4а). За негативних відхилень спостерігається зворотна картина (рис.13.4б). Крім того, утворення реальних розчинів супроводжується зміненням об'єму та виділенням або поглинанням тепла.

Відхилення пов'язані з багатьма причинами. Найважливіша з них – зміни у міжмолекулярній взаємодії при утворенні розчину. Позначимо молекули одного компонента через А, іншого через В. До утворення

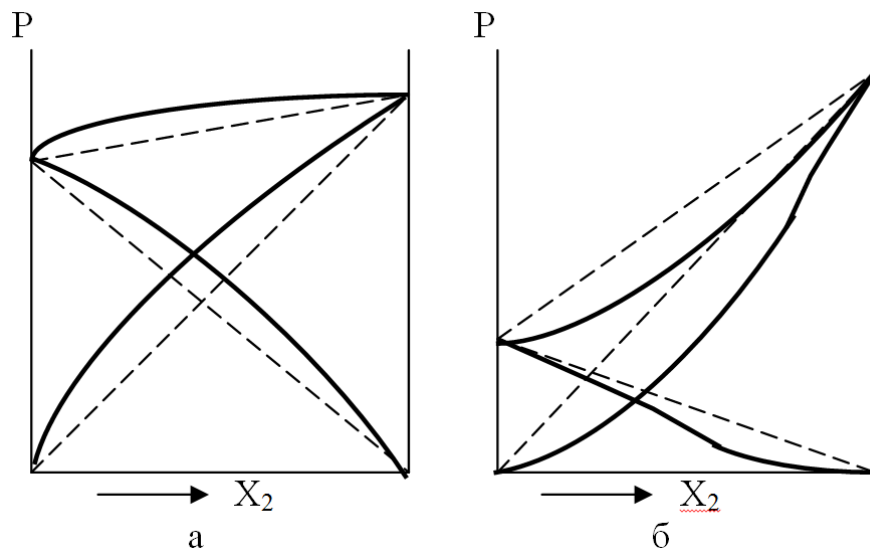


Рис. 13.4 – Відхилення від закону Рауля: а – позитивні; б - негативні

розчину були тільки взаємодії А – А і В – В. При утворенні розчину частина з них замінюється на взаємодію А – В.

Якщо енергія взаємодії різних молекул за абсолютною величиною менша від енергії взаємодії однакових, то на утворення розчину треба затратити тепло, тобто тепло буде поглинатися, об'єм розчину збільшуватися і будуть спостерігатися позитивні відхилення від закону Рауля. Навпаки, якщо енергія взаємодії різних молекул більша, ніж у однакових, то при утворенні розчину тепло буде виділятися, об'єм зменшуватися та будуть спостерігатися негативні відхилення від закону Рауля.

Із рис. 13.4 випливає, що у області малих концентрацій другого компонента крива парціального тиску першого компонента близька до прямої для ідеального розчину, тобто такий надзвичайно розведений розчин підлягає закону Рауля. Такі розчини називають **ідеально розведеними розчинами**.

Закон Генрі

Під розчинністю газів розуміють кількість газу, здатного розчинитися у одиниці об'єму рідини при даній температурі. Теоретично ідеальна розчинність газів визначається законом Рауля: $P_2 = P_2^0 \cdot X_2$ або $X_2 = P_2/P_2^0$, де X_2 – мольна частка розчиненого газу. Тобто мольна частка розчиненого газу пропорційна його тиску і ідеальна розчинність газу не залежить від розчинника, а визначається тільки тиском пари розчиненої речовини.

Для реальних розчинів спостерігаються відхилення від закону Рауля. Із рис. 8.9 простежується, що у випадку позитивних відхилень в області малих концентрацій (малого вмісту розчиненого газу) крива для розчинника практично зливається з прямою для ідеального розчину, тобто для розчинника виконується закон Рауля: $P_1 = P_1^0 \cdot X_1$.

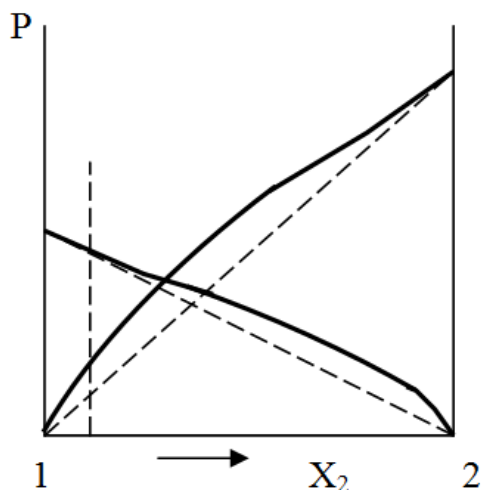


Рис. 13.5 До пояснення закону Генрі

Для розчиненого газу у цій самій області також спостерігається лінійна залежність тиску пари від складу розчину, але коефіцієнт пропорційності вже не дорівнює тиску насиченої пари розчиненого газу:

$$P_2 = k \cdot X_2.$$

Ця закономірність вперше була виявлена у 1803 р. англійським ученим У. Генрі і називається **законом Генрі: при постійній температурі розчинність газу у рідині пропорційна тиску цього газу над розчином.**

Коефіцієнт пропорційності **k** називається **константою Генрі**; її можна використовувати для характеристики розчинності газів у рідинах. У випадку ідеальної розчинності $k = P_2^0$. Для реальних розчинів ця константа відрізняється від тиску насиченої пари розчиненого газу.

У технології процес розчинення газів у рідинах називають **абсорбцією**, а розчинність газів у рідинах прийнято характеризувати **коефіцієнтом абсорбції α_i^t** . Останній – це об'єм газу, зведений до нормальних умов і який розчиняється в одному об'ємі рідини при нормальному тиску і заданій температурі. Наприклад, коефіцієнт абсорбції кисню ацетоном при 20°C дорівнює $\alpha^{20}(\text{O}_2) = 0,216$. Розчинність газів у рідинах може характеризуватися і іншими одиницями.

Фазова рівновага в однокомпонентних системах діаграма стану води

Однокомпонентна система складається з індиві-дуальної речовини, що може існувати у різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) і у різних твердих станах – поліморфних модифікаціях (сірка ромбічна і моноклінна, олово біле та сіре тощо).

Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура та тиск. Усі інші змінні є функціями цих двох. Таким чином, діаграма стану однокомпонентної системи зображується на площині.

Як приклад однокомпонентних систем розглянемо діаграму стану води. Важливість знання властивостей цієї системи визначається хоча б тим, що вода є самим розповсюдженим розчинником і більшість промислових процесів проходить у водних розчинах.

Згідно з правилом фаз максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для однокомпонентної системи дорівнює 3. У цьому випадку система інваріантна і на діаграмі повинна зображатися точкою (потрійна точка 0 на рис. 13.6). У точці 0 існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати тільки при визначених температурі і тиску ($P = 4,579$ мм рт.ст. = 609 Па, $T = 0,01^0 = 273,16$ К). Якщо змінити в цій точці одну із змінних, то зникне одна з фаз. Наприклад, якщо збільшити

температуру, то зникне тверда фаза. Слід відзначити, що поки фаза не зникне, температура не зміниться.

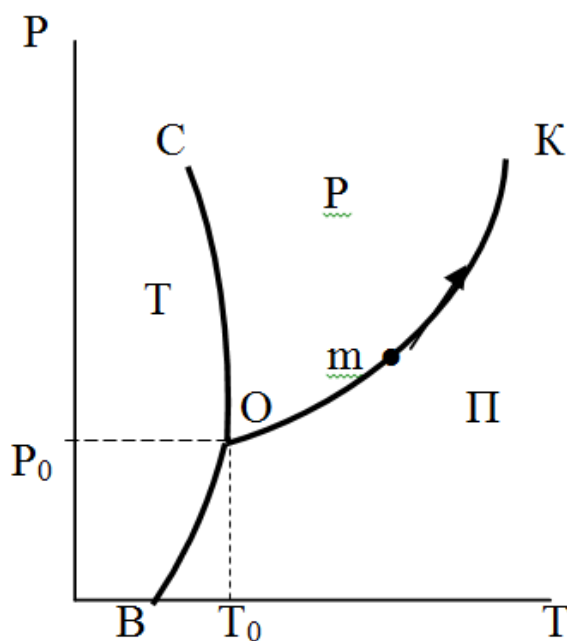


Рис. 13.6 Діаграма стану води

Після зникнення твердої фази залишиться двофазна система рідина – пара. Вона інваріантна, отже, зображується лінією. Лінія ОК відображає рівновагу рідина-пара. У цій системі можна змінювати або тиск, або температуру, і все одно система буде залишатися двофазною. Якщо P_0 підвищувати температуру, то тиск буде автоматично збільшуватися, так, що фігуративна точка m буде рухатися уверх по кривій ОК.

Фігуративною точкою називається будь-яка точка на діаграмі, що характеризує параметри в цілому.

При подальшому підвищенні температури лінія ОК скінчиться в точці К – критичній точці, вище якої рідина не може існувати. Оскільки система зображується точкою – вона інваріантна. Отже, в критичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина, пара та позакритична фаза (іноді говорять – газ).

Якщо у потрібній точці відводити від системи тепло, то зникне рідина. Система набуде двофазного стану: лід – пара. Вона моноваріантна (крива OB). Нахил кривих ОК і OB може бути знайдений із рівняння Клапейрона-Клаузіуса, що описує залежність тиску пари від температури. Для рівноваги рідина-пара та тверде тіло– пара можна використовувати приблизну форму цього рівняння:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad \text{і} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_C}{RT^2}.$$

Оскільки теплота сублимації більша від теплоти випарювання, крива ОВ проходить більш круто, ніж крива ОК.

Якщо у потрійній точці спробувати збільшити тиск (наприклад, зменшуючи об'єм системи), то це призведе до конденсації пари. Поки не зникне вся пара, тиск буде постійним. Крива СО описує двофазну моноваріантну систему тверде тіло – рідина. Це, по суті, крива залежності температури плавлення води від зовнішнього тиску. Її нахил також визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, але тепер треба брати точну його форму, оскільки молярні об'єми рідини і твердого тіла близькі один до одного:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nn}}{T(V_p - V_n)}.$$

Таким чином, нахил кривої ОС буде визначатися різницею $V_p - V_n$. Для води молярний об'єм твердої фази більший за молярний об'єм рідкої фази, тому похідна менша за нуль, і крива ОС нахилена вліво. Це аномалія (те саме спостерігається у чавуна і вісмуту), у більшості речовин

$V_p - V_n > 0$, і відповідна крива нахилена вправо.

Якщо взяти будь-яку двофазну моноваріантну систему, наприклад, рідина-пара (точка m), і при постійній температурі змінювати тиск, то зникне ще одна фаза: при підвищенні тиску – пара, при зниженні – рідина. Таким чином, приходимо до однофазної системи з двома степенями вільності. Система диваріантна. Вона зображується областями площини, що лежать між кривими. Область ВОК – область пари, СОК – рідини, ВОС – твердої фази.

Нами розглянута неповна діаграма стану води. Насправді при значному підвищенні тиску у воді з'являються нові кристалічні модифікації, і, як наслідок, нові потрійні точки (всього у льоду на сьогодні розрізняють шість кристалічних модифікацій).

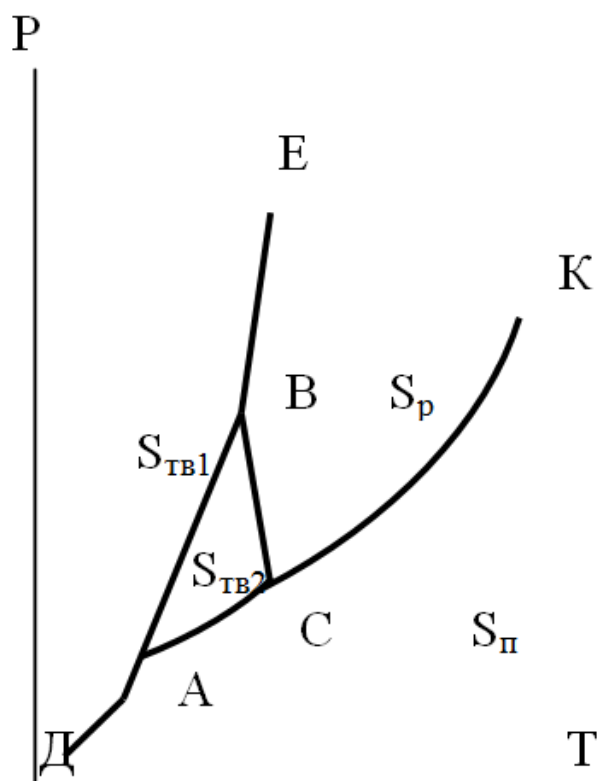


Рис. 13.7 Діаграма стану сірки

Як приклад однокомпонентної системи, у якій існують декілька кристалічних модифікацій, розглянемо сірку. Діаграма стану наведена на рис. 13.7. Сірка може перебувати у чотирьох фазах: пароподібній $S_{\text{п}}$, рідкій $S_{\text{р}}$ і двох кристалічних (ромбічна сірка $S_{\text{тв1}}$ і моноклінна сірка $S_{\text{тв2}}$). Лінії на діаграмі характеризують СК – моноваріантну, двохфазну систему рідина-пара; АС – рівновага сірка моноклінна – пара; ДА – рівновага сірка ромбічна – пара; ВС – рівновага рідина – сірка моноклінна (залежність температури плавлення моноклінної сірки від тиску); ВЕ – рівновага рідина – сірка ромбічна (залежність температури плавлення ромбічної сірки від тиску); АВ – рівновага двох твердих фаз (залежність температури переходу сірки ромбічної у сірку моноклінну під дією тиску).

Двокомпонентні системи. поняття про фізико-хімічний аналіз

Властивості двокомпонентних систем можна описати трьома незалежними змінними, наприклад, P , T і X_1 . Мольна частка іншого компонента X_2 залежна, оскільки $X_1 + X_2 = 1$. Отже, стан двокомпонентної системи графічно зображується у тривимірному просторі. Згідно з правилом фаз у двокомпонентній системі можуть одночасно міститися не більше чотирьох рівноважних фаз. У такій системі буде $C = 2 + 2 - 4 = 0$ ступенів вільності. Це інваріантна система, вона зображується точкою у просторі чотирьох вимірів, що називається **четверною точкою**.

Якщо змінити одну зі змінних, то зникне одна з фаз, і отримаємо трифазну систему з одним ступенем вільності. На діаграмі вона зображується лінією. Таких ліній з кожною почетверною точкою сполучено чотири, оскільки зникнути може будь-яка з чотирьох фаз.

Якщо у трифазній моноваріантній системі зміни довільно дві змінні, то зникне ще одна фаза і виникне двофазна система, що має $C = 2 + 2 - 2 = 2$ ступенів вільності. Це диваріантна система, що на діаграмі стану зображується поверхнею. Таких поверхонь, що сполучені з даною почетверною точкою, може бути шість.

Якщо у будь-якій двофазній системі змінювати три змінні, то зникне ще одна фаза і система набуде однофазного стану. Вона буде мати $C = 2 + 2 - 1 = 3$ ступені вільності, тобто буде триваріантною. З четверною точкою будуть сполучені чотири такі системи.

Просторове розміщення всіх цих можливих систем на тримірній діаграмі стану подати майже неможливо. На практиці, як правило, розглядаються більш прості випадки, коли Р або Т постійні, або коли тиск відіграє малу роль, як, наприклад, у рідких і твердих фазах, тобто у конденсованих системах. У цих випадках правило фаз має вигляд $C = K - \Phi + 1$. Тоді залишаться дві незалежні перемінні (наприклад, Т і Х) і діаграму стану у цьому випадку можна зобразити на площині.

Вивчення двокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз, здійснюється за допомогою фізико-хімічного аналізу. Фізико-хімічний аналіз базується на вивченні залежності між фізичними властивостями хімічної рівноважної системи і чинниками, що визначають її рівновагу. За вивчувані властивості можуть бути вибрані: теплові, електричні, оптичні, механічні та ін. Залежності, знайдені експериментальним шляхом, зображують у вигляді у вигляді діаграми стану склад - властивість. Властивість, як правило, відкладають на осі ординат, а склад на осі абсцис. При цьому зручно використовувати дві осі ординат.

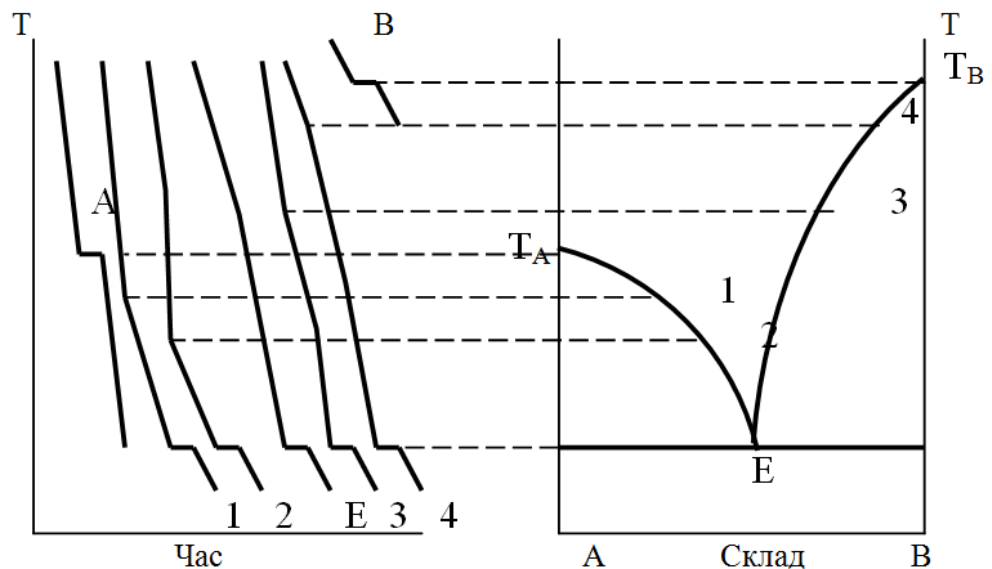


Рис. 13.8 – Будівництво діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження

Самим розповсюдженим виглядом фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, що є методом визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється кількість фаз. На рис. 13.8 наведений принцип побудови діаграми стану за допомогою термічного аналізу. На рис. 13.8а подані криві охолодження розплавів або розчинів різного складу. За кривими охолодження побудована діаграма стану двокомпонентної системи (рис. 13.8б)

Діаграми стану найпростіших систем

До основних типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать діаграми з евтектикою, з конгруентно і інконгруентно плавкими хімічними сполуками, з обмеженою і необмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.

Із правила фаз випливає, що для двокомпонентної системи з конденсованими фазами при постійному тиску кількість степенів вільності дорівнює $C = 3 - \Phi$. При цьому кількість рівноважних фаз не може бути більшою від трьох (при $C = 0$), а кількість степенів вільності не може бути більшою від двох (при $\Phi = 1$).

Системи з евтектикою

Діаграма стану такої системи наведена на рис. 13.9, вона розглядається для розплаву. Все сказане про неї справедливе також для розчину.

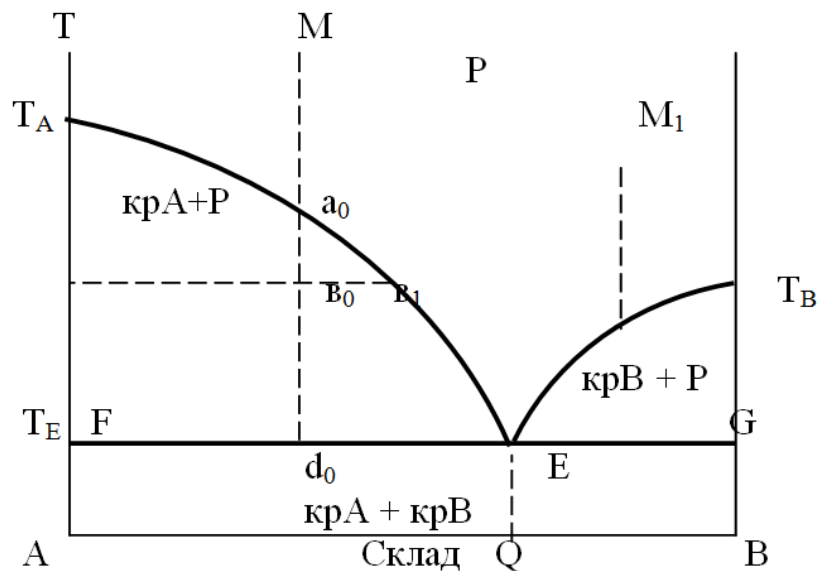


Рис. 13.9 – Діаграма системи з евтектикою

Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками T_A і T_B . Крива $T_A E T_B$, що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається лінією **ліквідусу**.

Точка Е показує на температуру у склад розплаву, що перебуває у рівновазі одночасно з кристалами речовин А і В. Вона називається **точкою евтектики**. Суміш кристалів А і В, що одночасно випадає при температурі T_E , називається **твердою евтектикою**. Тверда евтектика складається з двох твердих фаз (кристалів А і В).

Лінія FEG називається лінією **солідусу**. Нижче цієї лінії міститься гетерогенна область кристалів А і В. На самій лінії солідусу система складається з трьох фаз – кристалів А і В та розплаву складу Q.

Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву, нижче лінії солідусу – суміш кристалів А і В. Точки всередині трикутників $T_A E F$ і $T_B E G$ відповідають гетерогенним системам, що складаються із розплаву і кристалів А або із розплаву і кристалів В відповідно.

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою М. У цій точці маємо біваріантну систему ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна змінювати довільно і температуру і склад системи, і все одно система залишиться однофазною.

Зі зниженням температури до точки a_0 починається випадіння перших кристалів речовини А. При цьому система стає двофазною та моноваріантною ($C=3 - 2=1$). Це означає, що можна змінювати тільки один параметр (температуру або склад) так, щоб система залишалася двофазною. Зі зниженням температури, наприклад, склад розплаву буде змінюватися по кривій $T_A E$.

Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці v_0 , то у результаті виділення із розплаву деякої кількості кристалів речовини А розплав збагатиться компонентом В. Хоча у цій точці система залишається двофазною моноваріантною. Склад розплаву визначається точкою v_1 .

При температурі, що відповідає точці d_0 із розплаву починають виділятися кристали компонента В і система стає трифазною, інваріантною. Значення $C = 0$ показує те, що три дані фази (розплав і кристали компонентів А і В) можуть перебувати у рівновазі тільки за цілковито визначених умов, коли температура дорівнює евтектичній температурі T_E , а розплав має евтектичний склад Q (точка Е). А ні температуру, а ні склад розплаву не можна змінювати довільно, не змінюючи кількості фаз.

Процес кристалізації у точці d_0 при температурі T_E завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали А і В) і кількість степенів вільності $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.

Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою M_1 , то на відміну від описаних процесів, при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента В.

Системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою

У ряді випадків при застиганні із розплаву кристалізуються хімічні сполуки. При цьому система, як правило, залишається двокомпонентною. Ці сполуки можуть бути достатньо стійкими, так, що вони будуть плавитися як окрема речовина, тобто конгруентно.

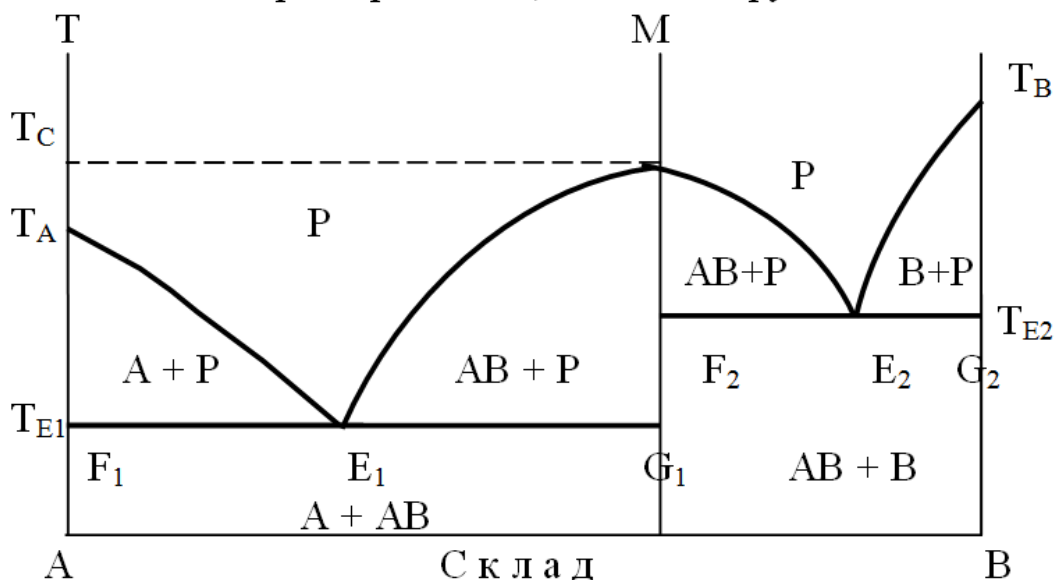


Рис. 13.10 Діаграма складу системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою

Діаграма стану двокомпонентної системи, у якій утворюється конгруентно плавка хімічна сполука, наведена на рис. 13.10. Компоненти А і В утворюють хімічну сполуку АВ. Цьому складу відповідає максимум на лінії ліквідусу. З рисунка 13.10 простежується, що діаграма розбивається на дві діаграми з евтектикою, тобто маємо дві різні діаграми: А – АВ і АВ – В. Аналіз окремих діаграм приводить до таких самих результатів, як це описано у попередньому підрозділі. Зупинимося на особливостях.

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою М і відповідає складу конгруентно плавкої хімічної сполуки АВ. За цим складом кількість незалежних компонентів дорівнює одиниці, оскільки система може бути утворена із однієї хімічної сполуки АВ. При температурі T_C із розплаву випадають кристали АВ і кількість степенів вільності дорівнює $C = 1 - 2 + 1 = 0$, тобто система інваріантна і кристалізується при постійній температурі.

Системи з інконгруентно плавкою хімічною сполукою

Діаграма складу двокомпонентної системи, у якій компоненти А і В можуть утворювати сполуку АВ, що плавиться інконгруентно, тобто із розкладанням, наведена на рис. 13.11. Інконгруентно плавка хімічна сполука АВ стійка тільки при температурі нижчій T_C . При охолодженні розплаву складу М у точці a_0 , що міститься на лінії ліквідусу, почнеться виділення із розплаву кристалів компонента В. У інтервалі температур між точками a_0 і b_0 система є двофазною і моноваріантною: $C = 3 - 2 = 1$.

У точці b_0 при температурі T_C починається і продовжується кристалізація сполуки АВ, склад якої відповідає точці y_1 . При цьому у рівновазі перебувають три фази: розплав, кристали АВ і В. Кількість степенів вільності дорівнює нулю: $C = 3 - 3 = 0$, що вказує на постійність температури T_C , складу розплаву у (точка С) і склад хімічної сполуки y_1 (точка Д).

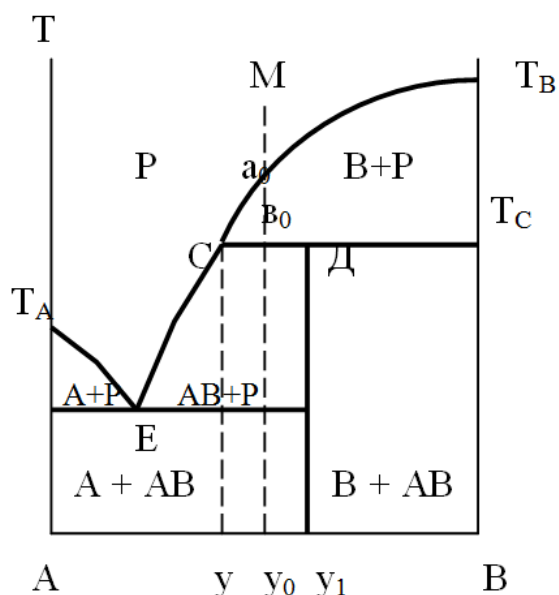


Рис. 13.11 – Діаграма стану системи із сполукою, що плавиться інконгруентно

Щоб склад розплаву не змінювався, одночасно із кристалізацією АВ кристали В, що випали раніше, повинні розчинятися, підтримуючи постійним вміст компонента В у розплаві. Точка С називається **перитектикою**. У перитектичній точці, так само, як і в евтектичній, у рівновазі перебувають розплав та дві тверді фази. Однак процеси при охолодженні трифазної системи істотно відрізняються. У евтектичній точці одночасно випадають дві тверді фази, а у перитектичній точці одна тверда фаза випадає, а інша розчиняється.

Процес охолодження у точці v_0 закінчується розчиненням усіх кристалів В, що випали раніше. Залишається двофазна система, що складається із розплаву і кристалів АВ. Кількість степенів вільності $C = 3 - 2 = 1$. Температура при охолодженні двофазної системи знижується, і з розплаву випадають кристали АВ. При цьому кожній температурі відповідає визначений склад розплаву (крива СЕ). Подальше охолодження розплаву описується діаграмою стану А – АВ з евтектикою.

Системи з твердими розчинами

Дотепер розглядалися системи, в яких із розплаву, як правило, кристалізувалася тверда фаза визначеного складу: це були або чисті компоненти, або хімічні сполуки. Однак це далеко не завжди так. Часто з розплаву випадає тверда фаза змінного складу – тверді розчини. **Твердими розчинами** називають однорідні системи змінного складу, що складаються з двох і більше компонентів.

Тверді розчини можуть утворюватися двома шляхами: або атоми другого компонента містяться у міжвузлях кристалічної решітки першого

компонента, або вони можуть заміщати атоми першого компонента у вузлах кристалічної решітки. Перший тип розчинів називається **твердими розчинами проникнення**, другий – **твердими розчинами заміщення**.

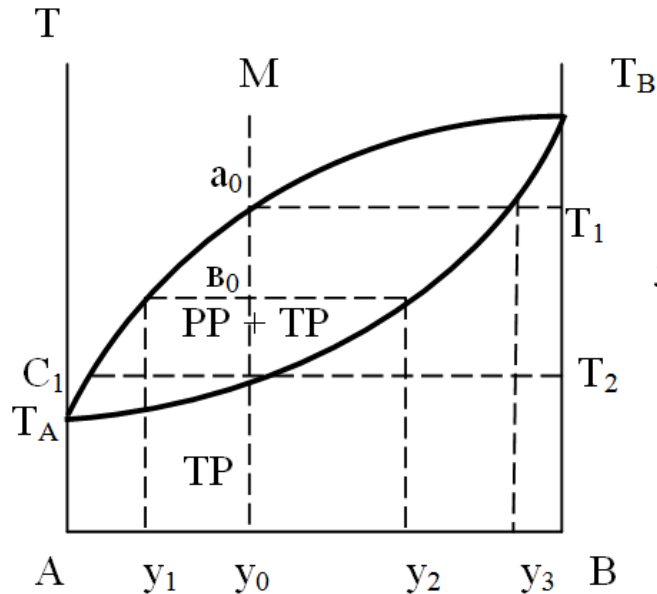


Рис. 13.12 – Діаграма стану – системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів А і В у рідкому та твердому станах наведена на рис. 13.12. Нижче лінії солідусу $T_{AC_0}T_B$ міститься область існування твердих розчинів. Вище лінії ліквідусу $T_A T_B$ міститься область рідких розчинів. Між лініями ліквідусу та солідусу міститься область рівноважного співіснування рідких та твердих розчинів.

Розглянемо охолодження розплаву, що позначається фігуративною точкою М. У цій точці система біваріантна ($C = 3 - 1 = 2$).

При температурі T_1 у точці a_0 починається кристалізація твердого розчину і утворюється двофазна система, що складається із розплаву складу y_0 і твердого розчину складу y_3 . В інтервалі температур $T_1 - T_2$ кількість степенів вільності системи дорівнює одиниці і кожній температурі відповідають визначені склади рідкого та твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці b_0 складається із двох фаз: рідкого розчину складу y_1 і твердого розчину складу y_2 . Маса фаз, що перебувають у рівновазі, можна знайти використовуючи правило важеля:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \text{ і } m_1 + m_2 = m_0,$$

де m_0 – вихідна маса системи; m_1 і m_2 – маси рідкого та твердого розчинів.

Повне затвердіння розплаву відбудеться при температурі T_2 . При цьому склад y_0 твердого розчину (точка c_0) відповідає складу y_0 вихідного розплаву (точка a_0). Відзначимо, що на діаграмі немає ні однієї точки, де у рівновазі перебували б три фази і кількість степенів вільності дорівнювало б нулю.

Крім поданої діаграми, спостерігаються діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому вигляді. Дві такі діаграми наведені на рис. 13.13. Не

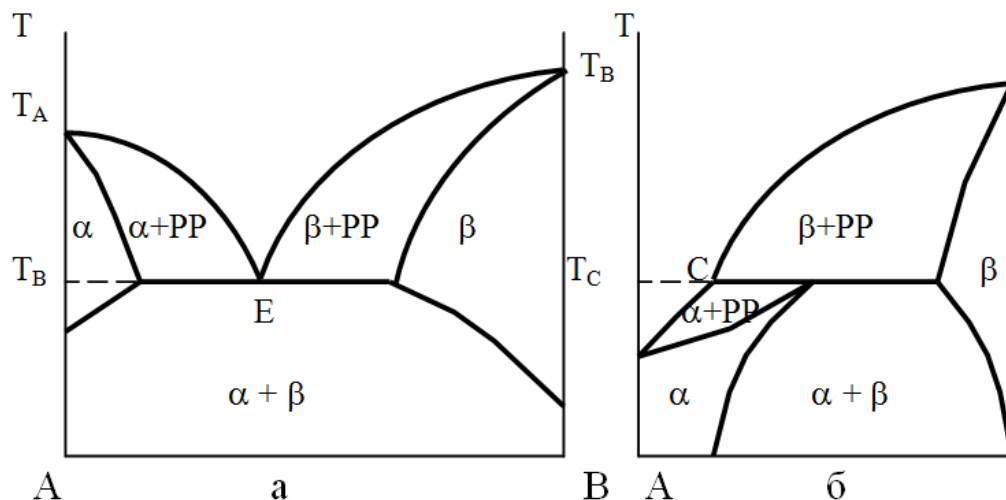


Рис. 13.13 Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю у твердому стані

аналізуючи ці діаграми, уточнимо, що в обох випадках утворюються два типи твердих розчинів (α і β). У системі а тверді розчини α і β плавляться без розкладання, а у системі б твердий розчин існує лише при температурах, менших від T_C (різниця така сама, як і між системами з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками).

Система з обмеженою розчинністю у рідкій фазі

Багато рідин змішуються у будь-яких пропорціях. Це суміші з водою етанолу, ацетону, оцтової кислоти, суміші бензолу з толуолом, гексаном та інші. В інших випадках рідини розчиняються лише частково, утворюючи два насичені розчини: розчин першої рідини у другій та розчин другої рідини у першій. На рис. 13.14 наведена діаграма стану системи анілін – вода, компоненти якої мають обмежену взаємну розчинність. Крива АВ показує залежність складу водного шару від температури, крива ВС – залежність складу анілінового шару від температури.

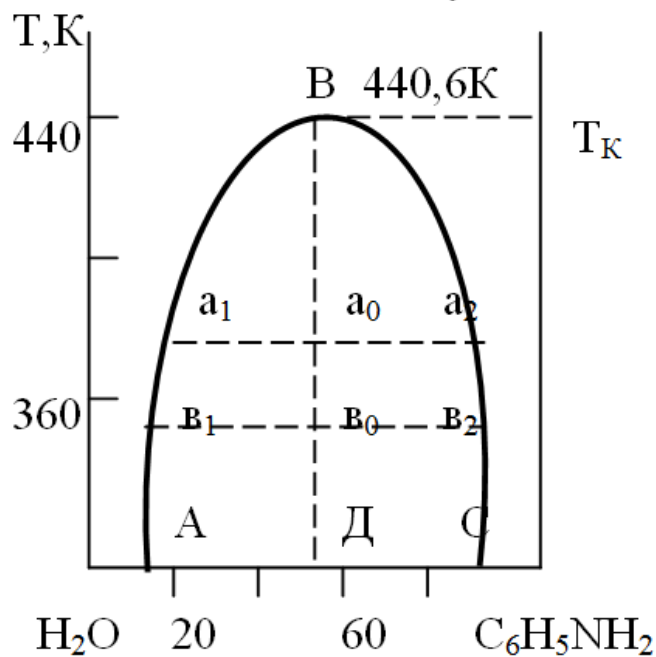


Рис. 13.14 Діаграма стану системи вода-анілін

Зі зростанням температури збільшується взаємна розчинність води та аніліну й обидва шари набувають однакового вигляду за складом. Криві зливаються у точці В. Температура вище якої обидві рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях називається **верхньою критичною точкою розчинення**. За межами кривої АВС міститься область однофазних систем (розчинів), всередині кривої – область розшарування. Наприклад, у точці a_0 система складається із двох шарів: водного шару складу a_1 і анілінового шару складу a_2 . Всередині кривої $\Phi = 2$, $C = 1$, поза кривою – $\Phi = 1$, $C = 2$.

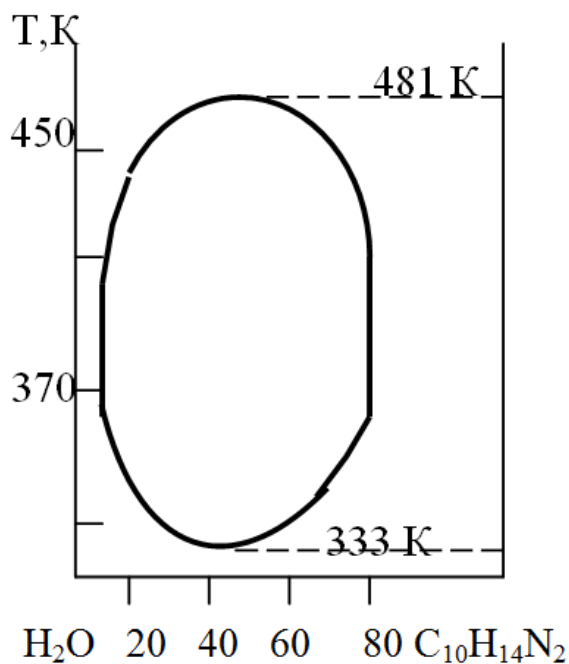


Рис. 13.15 Діаграма стану системи вода-нікотин

Якщо крива, яка обмежує область розшарування, проходить через мінімум, то температура T_K називається **нижньою критичною температурою розчинення**.

Маємо такі системи, у яких спостерігається і верхня, і нижня критичні температури розчинення (рис. 13.15). Критичну температуру розчинення на кривій розшарування визначають, користуючись правилом прямолінійного діаметру Алексєєва. Згідно з цим правилом середини ліній (коннод), що поєднують фігуративні точки сполучених розчинів (a_1 і a_2 , b_1 і b_2 на рис. 13.14), лежать на прямій лінії (ВД), що проходить через верхню або нижню критичну точку розчину.

Ми розглянули лише найпростіші двокомпонентні системи. Більшість двокомпонентних систем мають більш складні діаграми стану, що є комбінацією з декількох простих діаграм.

Опис і діаграми стану три- та більше компонентних систем можна відшукати в спеціальній літературі.

Осмо́с. Закон осмотичного тиску

Якщо поверх концентрованого розчину якої-небудь речовини, поміщеної в циліндрову посудину, обережно налити, уникаючи перемішування, шар більш розбавленого розчину або розчинника, то через деякий час концентрації розчиненої речовини в будь-якій частині розчину зрівняються. Це пояснюється тим, що частинки, проявляючи загальну тенденцію до збільшення неупорядкованості, рухаються від місця з великою концентрацією до місця з меншою концентрацією; частинки розчиненої речовини проникають в середовище частинок розчинника, а частинки розчинника – в середовище розчиненої речовини. Це явище називається дифузією.

Дифузією називається процес мимовільного вирівнювання концентрації розчину.

Якщо розділити розчин і розчинник напівпроникною перегородкою (мембраною), крізь яку проходять молекули розчинника і не проходять молекули розчиненої речовини, то наступить одностороння дифузія молекул розчинника через мембрану.

Процес односторонньої дифузії молекул через напівпроникну перегородку називається осмосом, а тиск, який викликає осмос, називається осмотичним тиском.

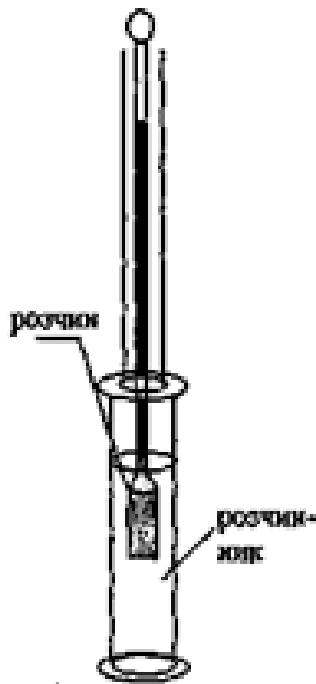


Рис. 13.16 Схема осмометра

Розглянемо схему приладу для визначення осмотичного тиску – осмометра.

Простий осмометр складається з скляної градуйованої трубки, розширений кінець якої щільно закритий напів-проникною перегородкою. У трубку наливають який-небудь розчин, наприклад, розчин цукру у воді.

Відзначивши рівень рідини в трубці, її занурюють в посудину з розчинником (водою) на таку глибину, щоб рівні рідин в обох посудинах співпали. Через деякий час рівень рідини в трубці підніметься і досягне деякої певної висоти (h).

Припинення підйому рідини в трубці означає, що в системі встановилася рівновага, яка характеризується однаковим числом молекул розчинника, що проникають у взаємно протилежних напрямках – від розчинника до розчину і від розчину до розчинника.

Таким чином, розчин лише в тому разі може знаходитися в рівновазі з розчинником за наявності напівпроникної перегородки, якщо до останньої з боку розчину буде прикладений деякий надмірний тиск, званий осмотичним.

Осмотичний тиск чисельно дорівнює додатковому тиску, який необхідний для припинення осмосу.

Як показав Вант-Гофф, осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона при тій же самій температурі знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину. Це і є закон осмотичного тиску.

Вант-Гофф звернув увагу на те, що осмотичний тиск розбавлених розчинів підкоряється законам ідеальних газів. Звідки він зробив висновок, що осмотичний тиск можна розрахувати за рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$P_{осм} = \nu / V \cdot RT ,$$

де V -об'єм розчину.

$$C = \nu / V , \text{ то } P_{осм} = CRT .$$

За рівнянням осмотичного тиску можна розраховувати молекулярні маси розчинених речовин.

Оскільки $C = m / VM$, то

$$P_{осм} = (m / VM) RT ,$$

Звідки $M = mRT / P_{осм}$. (13.9).

Питання для самоконтролю до розділу

1. Що таке розчинність?
2. Що називають насиченим і пересиченим розчином?
3. Сформулюйте закон Дальтона для розчинності газу?
4. Що таке температура кипіння і замерзання розчину?
5. Які розчини називають ідеально розведеними?
6. Сформулюйте закон Генрі ?
7. Пояснити діаграму стану води.

Лекція 14. Тверді тіла

План:

- Кристалічні та аморфні тіла;
- Основні характеристики кристалів;
- Механічні властивості твердих тіл;
- Кристалізація, сублімація і плавлення твердих тіл;
- Фазові переходи першого і другого роду;
- Полімери.

Симетрія твердих тіл

Під твердими тілами розуміють речовини, які виявляють жорсткість стосовно зсуву. Структура таких речовин, як правило, кристалічна або аморфна. Особливістю будови кристалічних речовин є наявність “дальнього” порядку – кореляція у взаємному розташуванні атомів (молекул) на відстанях, значно більших середньої міжатомної відстані. Аморфним речовинам притаманний “ближній” порядок – певна узгодженість у розташуванні суміжних частинок, яка з відстанню зменшується і зникає на відстанях, порівнюваних з середніми міжатомними (0,5-1,0 нм).

Кристалічний стан – основний (з мінімальною енергією) стан твердого тіла. Отже, вивчення фізики твердого тіла потребує знання елементів кристалографії.

Вивчення кристалів розпочалося дуже давно. Спочатку звернули увагу на правильність огранювання досить великих кристалів. Потім при вивченні фізичних властивостей твердих тіл виявили анізотропію цих властивостей, тобто залежність їх від напрямку в кристалі. З розвитком атомістичних уявлень стало зрозуміло, що і правильність огранювання кристалів, і анізотропія їх фізичних властивостей обумовлені симетрією кристалічної решітки, утвореної структурними елементами (атомами, іонами, молекулами) кристала.

Симетрією називається властивість об’єкта суміщатися з самим собою при певних переміщеннях у просторі. Ці переміщення – **операції симетрії**, а відповідні їм геометричні образи – **елементи симетрії**. Повний набір операцій симетрії, притаманних даному об’єкту, становить його **групу симетрії**.

Розглянемо основні операції і елементи симетрії кристалічної решітки.

Операції точкової симетрії – це такі переміщення, при яких хоча б одна точка об’єкта залишається нерухомою. До них відносять перш за все **прості операції** (рис. 14.1): поворот навколо осі симетрії, відбивання в площині симетрії, інверсія, відбивання з поворотом та інверсія з поворотом.

Характерними елементами симетрії кристалічних багатогранників є площина симетрії, вісь симетрії і центр симетрії (центр інверсії).

Площина симетрії (m) – площина, яка поділяє фігуру на дві частини, одна з яких є дзеркальним відображенням іншої.

Вісь симетрії (n) – пряма лінія, повертання навколо якої на певний кут суміщає фігуру саму з собою. Порядок осі симетрії (поворотної осі) n вказує, скільки разів фігура суміщається сама з собою при повному повороті навколо цієї осі. Кристали мають поворотні осі 1-го, 2-го, 3-го, 4-го і 6-го порядків, що відповідно означає обертання кристалів на кути 360 , 180 , 120 , 90 і 60° . Нещодавно виявлено метастабільні тверді тіла – *квзікристали*, в структурі яких є осі симетрії 5-го порядку.

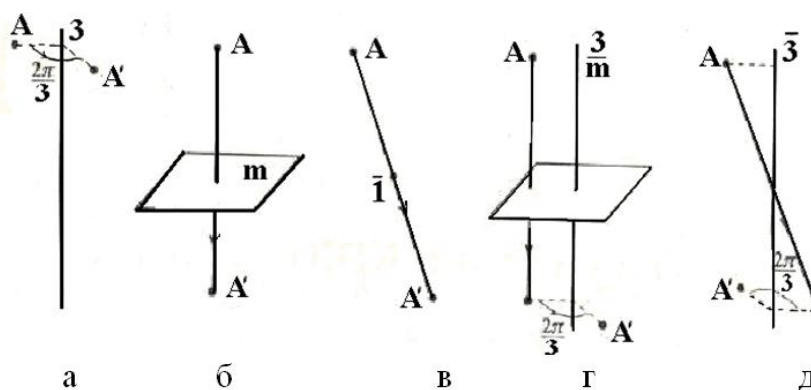


Рис. 14.1 Прості (а-в) та складні (г, д) точкові операції симетрії: а - поворот навколо осі (на прикладі осі 3-го порядку); б - відбивання в площині; в – інверсія; г - відбивання з поворотом; д - інверсія з поворотом

Центр симетрії ($\bar{1}$) - така точка всередині фігури, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, з'єднає по обидві сторони від центра точки фігури на однаковій відстані.

Таким чином, наприклад, сукупністю елементів m , 2 , 3 , 4 , 6 , $\bar{1}$ повністю описуються всі можливі прості операції симетрії (першого роду).

Сумісне використання двох операцій симетрії дають складні операції симетрії (2-го роду). Вони наведені на рис. 14.1 г, д.

Інверсійна вісь симетрії (\bar{n}) – поєднання осі повороту і одноразової інверсії в центрі симетрії. Можливі інверсійні осі для кристалів $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ і $\bar{6}$.

Дзеркально-поворотна вісь симетрії (n/m) – поєднання осі симетрії і відбивання в площині симетрії, перпендикулярній до цієї осі.

Операції симетрії додаються відповідно до теорем про додавання операцій симетрії.

У міжнародній символіці, окрім уже згаданих позначень, прийнято ще такі: nm – вісь симетрії n -го порядку і m -площин симетрії, що проходять вздовж них; n/m – вісь симетрії n -го порядку і перпендикулярна до неї площина симетрії; $n/m\bar{m}$ – вісь симетрії n -го порядку і площини m , паралельні і перпендикулярні до неї. Повна формула симетрії становиться із записаних підряд всіх елементів симетрії, сукупність яких називається класом симетрії. Сукупність симетрій кристалічних багатогранників описується 32 кристалографічними класами симетрії, що належать до семи систем, або *сингоній*.

У випадку нескінченних об'єктів до точкових операцій симетрії додаються **трансляції** (Т) – нескінченно повторюване паралельне перенесення об'єкта на деяку відстань, що називається **періодом трансляції**, а відповідний вектор – **вектором трансляції**. Три таких некопланарних вектори найменшої довжини, називають **основними векторами трансляції** (рис.14.2).

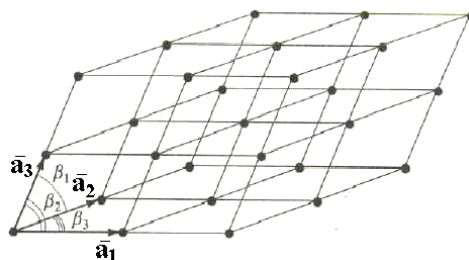


Рис. 14.2 Основні вектори трансляції і кути між ними

Додавання операцій трансляції привело до встановлення нових складних елементів симетрії (рис.1.3).

Площина ковзного відбивання – операція при якій фігура суміщається сама з собою внаслідок дзеркального відбивання в площині та зміщення на половину вектора трансляції паралельно цій площині (рис.14.3 б).

Гвинтова вісь – операція, що становиться з повороту на кут $2\pi/n$ та трансляції на певну частку періоду (рис.14.3 в).

Групи симетрії, які включають і трансляції, називаються просторовими. Встановлено, що кристалічні структури утворюють 230 просторових груп симетрії (запропонували Є. С. Федоров і А. Шенфліс).

Елементарні комірки і решітки Браве

Кристали – це тверді тіла, в яких атоми або молекули мають чітку тривимірну періодичність. Структуру кристала можна зобразити як нескінченні симетричні ряди, сітки і решітки з періодично повторюваних

частинок. Для характеристики внутрішньої структури кристалів користуються поняттям кристалічної решітки.

Кристалічна решітка - періодична тривимірна структура, в якій атоми чи молекули займають фіксовані положення і перебувають на певних відстанях.

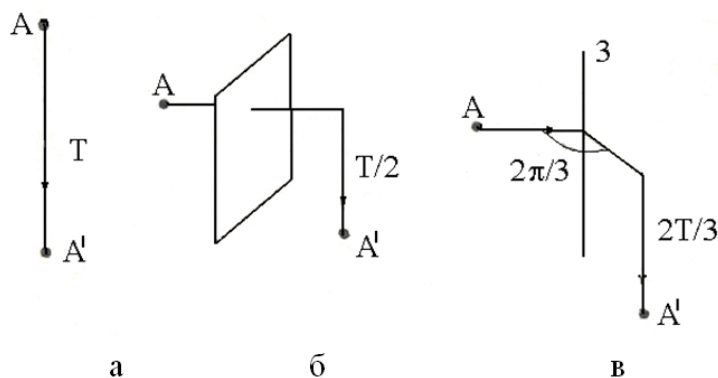


Рис. 14.3. Просторові операції симетрії: а - трансляція (Т); б - відбивання з трансляцією на $T/2$; в - поворот з трансляцією на $2T/3$

Найбільш загальними макроскопічними властивостями кристалічної решітки є її однорідність, анізотропія і симетрія.

Багатогранник, трансляціями якого можна без пропусків і перекривань повністю заповнити всю безкінечну решітку, називається **елементарною коміркою**. Вибір такої комірки неоднозначний. Наприклад, це може бути паралелепіпед, ребрами якого є основні трансляції. Довжини ребер називають **постійними решітки**. Елементарна комірка мінімально можливого об'єму називається **примітивною елементарною коміркою**. Вона може мати чи не мати всі елементи симетрії решітки. Зокрема, всі елементи симетрії решітки має примітивна елементарна **комірка Вігнера-Зейтца**. Вона будується так: будь-який вузол решітки (взятий за початковий) з'єднують відрізками з іншими вузлами, а потім через середини цих відрізків проводять площини, перпендикулярні до них. Багатогранники, обмежені цими площинами, утворюють комірку Вігнера-Зейтца (рис. 14.4).

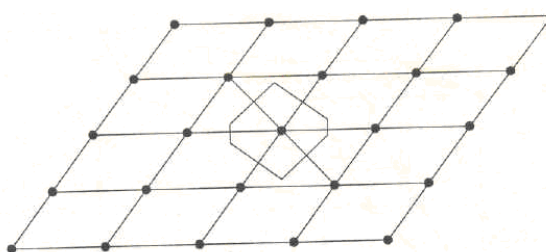


Рис. 14.4 Побудова елементарної комірки Вігнера-Зейтца (для двовимірної решітки)

Геометрична будова елементарних комірок характеризує кристалографічну структуру речовини. Тому за формою зручно класифікувати не кристали, а елементарні комірки. При цьому всі кристали поділяються на кристалографічні системи (сингонії) різних типів. Як і будь-який багатогранник, елементарна комірка (рис. 14.5) характеризується шістьма параметрами: довжинами ребер (a , b , c) і кутами між ними (α , β , γ). Залежно від співвідношення між цими відрізками (сталими решітки) і кутами розрізняють сім кристалографічних систем (сингоній).

На основі кристалічних решіток, що відповідають різним кристалографічним системам, Н. Франкенгейм (1835р.), а потім О. Браве (1850р.) виділили 14 видів трансляційних решіток, які тепер називаються решітками Браве.

Решіткою Браве називається система точок з радіусами-векторами

$$\vec{A} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}, \quad (14.1)$$

де \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} - основні вектори трансляцій; m_1 , m_2 та m_3 - цілі числа.

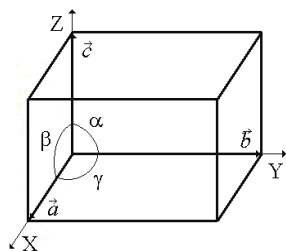


Рис. 14.5 - Елементарна комірка кристала

Як видно із таблиці 14.1, кристалографічні сингонії об'єднують у собі чотирнадцять типів решіток Браве. Властивістю решітки Браве є те, що із будь-якої її точки весь (безкінечний) кристал «спостерігається однаково».

Примітивна комірка може містити декілька (іноді дуже багато) атомів - різних або однакових, що знаходяться в нееквівалентних положеннях. Такі групи атомів називають базисом; говорять про одноатомний, двоатомний і т.д. базис.

У фізиці твердого тіла опис кристалів можна значно спростити, якщо ввести поняття оберненого простору і відповідно оберненої решітки. Визначити її можна таким чином: якщо система точок (14.1) — пряма решітка, то обернена решітка - це система точок

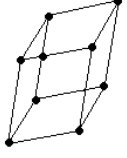
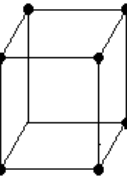
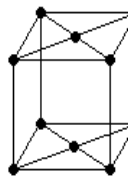
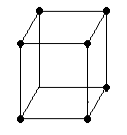
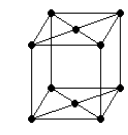
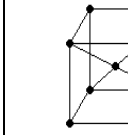
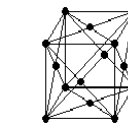
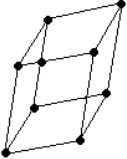
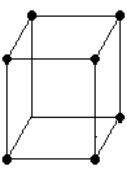
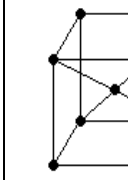
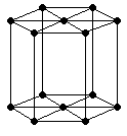
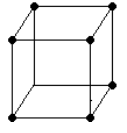
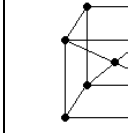
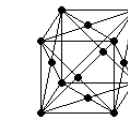
$$\vec{B} = n_1 \vec{k}_1 + n_2 \vec{k}_2 + n_3 \vec{k}_3, \quad (14.2)$$

де n_1, n_2 та n_3 – цілі числа; $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ – основні вектори оберненої решітки.

Слід також відмітити, що кожному вектору оберненої решітки \vec{B} відповідає сімейство атомних площин (в яких лежать точки прямої решітки), перпендикулярних до вектора \vec{B} , відстані між якими $d = \frac{2\pi}{B_{\min}}$, де B_{\min} – довжина найменшого вектора оберненої решітки, паралельного \vec{B} .

Базисні вектори оберненої решітки визначаються через вектори прямої решітки:

Таблиця 14.1 - Типи кристалографічних сингоній та решіток Браве

Сингонії	Характерні елементи симетрії	Тип решітки			
		Примітивна	Базоцентрована	Об'ємноцентрована	Гранецентрована
Триклинна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Немає осей і площин				
Моноклинна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	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				

$$\vec{k}_1 = 2\pi \frac{\begin{bmatrix} \vec{bc} \\ \vec{a} \end{bmatrix}}{\vec{a} \begin{bmatrix} \vec{bc} \end{bmatrix}}, \quad \vec{k}_2 = 2\pi \frac{\begin{bmatrix} \vec{ca} \\ \vec{a} \end{bmatrix}}{\vec{a} \begin{bmatrix} \vec{bc} \end{bmatrix}}, \quad \vec{k}_3 = 2\pi \frac{\begin{bmatrix} \vec{ab} \\ \vec{a} \end{bmatrix}}{\vec{a} \begin{bmatrix} \vec{bc} \end{bmatrix}},$$

де $\vec{a} \begin{bmatrix} \vec{bc} \end{bmatrix}$ - об'єм елементарної комірки прямої решітки.

У випадку кубічної та інших прямокутних решіток

$$k_1 = \frac{2\pi}{a}, k_2 = \frac{2\pi}{b}, k_3 = \frac{2\pi}{c},$$

тобто вектори оберненої решітки визначаються через хвильові числа. Із цієї причини простір оберненої решітки може розглядатись як простір хвильових векторів (k -простір) або простір імпульсів (p -простір), оскільки імпульс $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Елементарна комірка Вігнера-Зейтца в такому просторі являє собою **першу зону Бриллюена**. На рис. 14.6 наведено приклади побудови зон для двовимірної простої квадратної решітки (три зони) і для прямої ГЦК-решітки (перша зона).

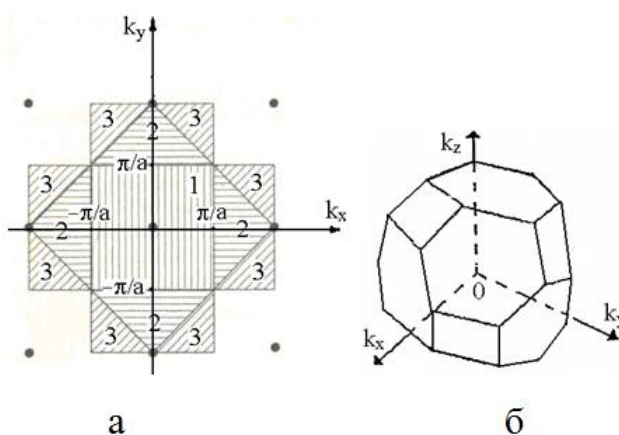


Рис. 14.6 - Приклади зон Бриллюена для дво- (а) та тривимірної (б) решіток

Наступні зони Бриллюена будуються так: будь-який вузол оберненої решітки (взятий за початковий) з'єднують відрізками з іншими вузлами, а потім через середини цих відрізків проводять перпендикулярні площини. Багатогранники, обмежені цими площинами, утворюють зони Бриллюена. Об'єми всіх зон однакові.

Деформації

Деформаційні явища пов'язані зі зміною форми та розмірів тіл під дією сил, прикладених до нього. Деформуватися можуть всі реальні тіла, в тому числі будівельні матеріали та конструкції. Такі важливі характеристики матеріалів як міцність та довговічність певною мірою залежать від їх деформаційних властивостей. Деформаційні властивості будівельних матеріалів, конструкцій та споруд можна розрахувати лише знаючи закони деформацій, які розглядаються в даному розділі.

Для розгляду питань розділу механіки суцільних середовищ введемо деякі фізичні моделі та поняття.

Суцільне середовище – речовина, яка неперервно розподілена в просторі.

Деформація – це зміна форми або об'єму тіла внаслідок дії будь-яких причин (прикладання сили, теплової дії тощо).

Існує два граничних випадки деформацій:

- пружна – деформація, яка зникає після припинення дії прикладених сил;
- пластична – деформація, яка повністю або частково зберігається в тілі після припинення дії зовнішніх сил.

Вид деформації залежить від:

- природи тіла;
- прикладеної сили.

Внаслідок дії зовнішньої сили відбувається зміщення частинок тіла (атомів і молекул) відносно положення рівноваги і в тілі виникають сили пружності. Сили пружності мають електромагнітну природу та завжди спрямовані в сторону, зворотну до деформації.

На відстані, меншій за ефективний розмір молекул, виникають дуже сильні сили відштовхування. На відстані, більшій за ефективний розмір молекул, виникають сили притягання, які є дещо меншими за сили відштовхування. Тому стиснути тіло буває набагато важче, ніж розтягнути. При існує так званий рівноважний стан.

Деформації реального тіла завжди є пластичними, але якщо величина залишкової деформації є дуже малою, то нею можна знехтувати та розглядати випадок пружної деформації, що ми і будемо надалі робити.

Розрізняють такі деформації:

- розтягу (стиску);
- зсуву;
- кручення;
- згину.

Дві останні деформації можуть бути зведені до деформації розтягу (стиску) та зсуву.

Фазові переходи

Як уже зазначалося, одна й та сама речовина може перебувати у різних станах: твердому, рідкому, пароподібному, або, як кажуть, у різних фазах. Уведемо поняття фази. *Фазою* називається сукупність частинок однакового хімічного складу, що знаходяться в однаковому фізичному стані та

відокремлені поверхнею поділу. Прикладом є твердий, рідкий і газоподібний стан речовини, феромагнітний і парамагнітний стан, провідний і надпровідний стан.

Якщо дві або більше фаз речовини за деяких умов існують одночасно і при цьому маси їхніх фаз не змінюються за рахунок інших, то має місце *фазова рівновага*. Перехід речовини з однієї фази в іншу називають *фазовим переходом*, або *фазовим перетворенням*.

Розрізняють фазові переходи першого і другого роду.

Фазовий перехід першого роду характеризується стрибкоподібною зміною стану речовини з поглинанням або виділенням *теплоти фазового переходу*. Цей перехід відбувається у вузькому інтервалі температури і супроводжується зміною енергії, густини і т.ін. До фазових переходів першого роду належать, зокрема, випаровування (кипіння) і конденсація, плавлення і кристалізація.

Фазовий перехід другого роду характеризується стрибкоподібною зміною властивостей речовини без поглинання або виділення теплоти. Густина речовини при цьому не змінюється. Прикладом такого фазового переходу є перетворення феромагнетика на парамагнетик при температурі Кюрі, перехід провідника у стан надпровідності при відповідній температурі надпровідного переходу.

Розглянемо перехід однієї й тієї самої речовини з твердого стану в рідкий і далі – у газоподібний.

Процес руйнації кристалічної решітки і перехід з кристалічного стану в рідкий називається *плавленням*. Він відбувається при постійній температурі – *температурі плавлення* $T_{пл}$. Теплота $Q_{пл}$ поглинається тілом і йде на роботу з руйнування кристалічної решітки. Обернений процес переходу з рідкого стану в кристалічний називається кристалізацією, відбувається при температурі кристалізації $T_{кр} = T_{пл}$ і супроводжується виділенням теплоти $Q_{кр} = Q_{пл}$.

Процес відриву молекул від вільної поверхні рідини і перехід з рідкої фази у газову називається *випаровуванням*, а процес відриву молекул від вільної поверхні твердого тіла і перехід з твердої фази у газову називається *сублімацією*. Ці процеси відбуваються при будь-якій температурі, супроводжуються поглинанням теплоти і їхня інтенсивність зростає зі збільшенням температури.

Процес обернений випаровуванню, тобто перехід із газової фази у рідку називається *конденсацією*, а процес, обернений сублімації – перехід із газової фази у рідку, називається *осадженням*. Ці процеси супроводжуються виділенням теплоти.

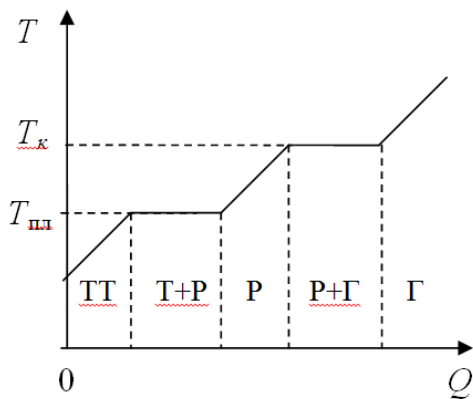


Рис. 14.7

На діаграмі залежності температури від теплоти, що поглинається речовиною, $T(Q)$ (рис. 14.7) бачимо, що температури фазових переходів (плавлення – $T_{пл}$, кипіння – $T_{к}$) є температурами фазової рівноваги, коли дві фази речовини існують одночасно.

Полімери

Полімери (від грецьк. *polymeres* — «той, що складається з багатьох частин», «різноманітний») — хімічні сполуки з високою молекулярною масою (від кількох тисяч до багатьох мільйонів), молекули яких складаються з великої кількості повторюваних угруповань (мономерних ланок).

За походженням полімери поділяються на природні (наприклад, білки, нуклеїнові кислоти, смоли природні) і синтетичні (наприклад, поліетилен, поліпропілен, фенол-формальдегідні смоли).

Природні (біополімери) утворюються в результаті життєдіяльності рослин і тварин і містяться в деревині, шерсті, шкірі. Це протеїн, целюлоза, крохмаль, шелак, лігнін, латекс. Їх можна виділити з рослинної та тваринної сировини.

Зазвичай природні полімери піддають операціям виділення, очищення, модифікації, під час яких структура основних ланцюгів залишається незмінною. Продуктом такої переробки є штучні полімери. Прикладами є латекс, виготовлений з натурального каучуку; целулоїд, що являє собою нітроцелюлозу, пластифіковану камфорою для підвищення еластичності.

Природні та штучні полімери відіграли значну роль у сучасній техніці, а в деяких галузях залишаються незамінними й дотепер, наприклад у целюлозно-паперовій промисловості. На основі полімерів виготовляють гуми, волокна, пластмаси, плівки й лакофарбові покриття.

Усесвітньо відомим науковим центром дослідження й розробки полімерних матеріалів для багатьох галузей промисловості є Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України (Київ).

Питання для самоконтролю до розділу

1. Дайте визначення твердих і аморфних тіл.

2. Наведіть приклади простих і складних точкових операцій симетрії та назвіть їх елементи.
3. Зобразіть схематично просторові операції симетрії.
4. Дайте визначення трансляції та її основних векторів.
5. Чим відрізняється примітивна елементарна комірка від елементарної комірки?
6. Побудуйте комірку Вігнера-Зейтца для довільної двовимірної решітки.
7. Дайте визначення решітки Браве.
8. Яку решітку називають оберненою і як вона пов'язана з прямою решіткою?
9. Сформулюйте правило побудови зон Бриллюена.
10. Накресліть схематично гранецентровану і об'ємно центровану решітки кубічної сингонії.
11. Назвіть основні види деформації.
12. Що називають фазою?
13. Що називають фазовим-переходом?
14. Що називають фазовою рівновагою?
15. Що таке сублімація?
16. Які речовини називають полімерами?

Література

1. А.Н. Матвеев. Молекулярная физика. М. Высшая школа, 1981.
2. И.К. Кикоин. Молекулярная физика. М. Наука, 1976.
3. Я.Й. Дутчак, Н.М. Якібчук. Молекулярна фізика. К. НМКВО, 1991.
4. Д.В. Сивухин. Общий курс физики: учеб. пособие. М. Наука, 1976.
5. И.В. Савельев. Курс общей физики. Т.1. Механика. Молекулярная физика. М. Наука, 1977.
6. І.В. Радченко Молекулярна фізика. – Харків: Харківський університет. – 1969. – 500 с.
7. М.М. Клим, П.М. Якібчук Молекулярна фізика. Навчальний посібник – Львів. Львівський національний у-нт імені Івана Франка. – 2003. – 544 с.
8. Л.О. Малешко Молекулярная физика и введение в термодинамику. – Минск: Высшая школа. – 1977. – 384 с.
9. С.Э. Фриш, А.В. Тиморева Курс общей физики Т.1. – М: Гос. изд. физ. – мат. литер. – 1962. – 500 с.
10. А.Н. Леденев Физика. Учебное пособие: Для вузов. В 5 кн. Кн. 2. Молекулярная физика. – М.: Физматлит. – 2005. – 208 с.
11. І.М. Кучерук, І.Т. Горбачук, П.П. Луцик Загальний курс фізики: навчальний посібник для студентів вищих техн. і пед. закладів освіти. К.: Техніка. 1999. 536 с.
12. Бушманов Б.И., Хромов Ю.А. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа. – 1971. – 224 с.
13. Г.И. Епифанов Физика твердого тела. – М.: Высшая школа. – 1977. – 288 с.
14. П.М. Воловик Фізика для університетів. К.: Ірпінь. Перун. – 2005. – 864 с.
15. Г.Я. Мякишев, А.З. Синяков Физика. Молекулярная физика. Термодинамика. Пробный учебн. для углубленного изучения физики. – М.: Дрофа. – 1996. – 352 с.
16. Г. Бушок, Э.Ф. Венгер Курс фізики. У 3 кн. Кн.1. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка: Навч. посіб. – К.: Вища школа. – 2002. – 375 с.
17. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюненко, В.М. Сисоєв Молекулярна фізика. Підручник. – К.:Знання, 2006. – 321 с.
18. Б.К. Остафійчук, М.М. Яцура, А.М. Гамарник Фізика. Підручник. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені В.Стефаника, 2009. – 553 с.
19. С.В. Козицький, А.Н. Золотко Молекулярна фізика. – Одеса: Астропринт, 2011. – 352 с.
20. Д.М. Фреїк, А.В. Лисак Молекулярна фізика і термодинаміка Методичний посібник. – Івано-Франківськ, 2013. – 44 с.

Додаткова література

1. О.Д. Шебалин. Молекулярная физика. М. Высшая школа, 1978.

2. Р.В. Телеснин. Молекулярная физика. М. Высшая школа, 1973.
3. В.М. Яворский, А.А. Детлаф, Б. Мілковський. Курс фізики. Т.1. К. Вища школа, 1970.
4. Е.М. Гершензон, Н.Н. Малов, А.Н. Мансуров. Курс общей физики. Молекулярная физика. М. Просвещение, 1982,
5. Дж. Орир. Физика. Т.1. М. Мир, 1981.
6. В.П. Дущенко. Загальна фізика. Механіка. Молекулярна фізика. К. НМКВО, 1991.
7. М.О. Галушак, Д.М. Фреїк. Курс фізики. Основи молекулярної фізики та термодинаміки. К. ІСДОУ, 1993.
8. В.Ф. Яковлев Курс физики. Теплота и молекулярная физика. М.: Просвещение. 1976. 320 с.
9. Ю.И. Тюрин, И.И. Чернов, Ю.Ю. Крючков Физика. Молекулярная физика. Термодинамика. Учебник. СПб: Издательство «Лань». – 2008. – 288 с.