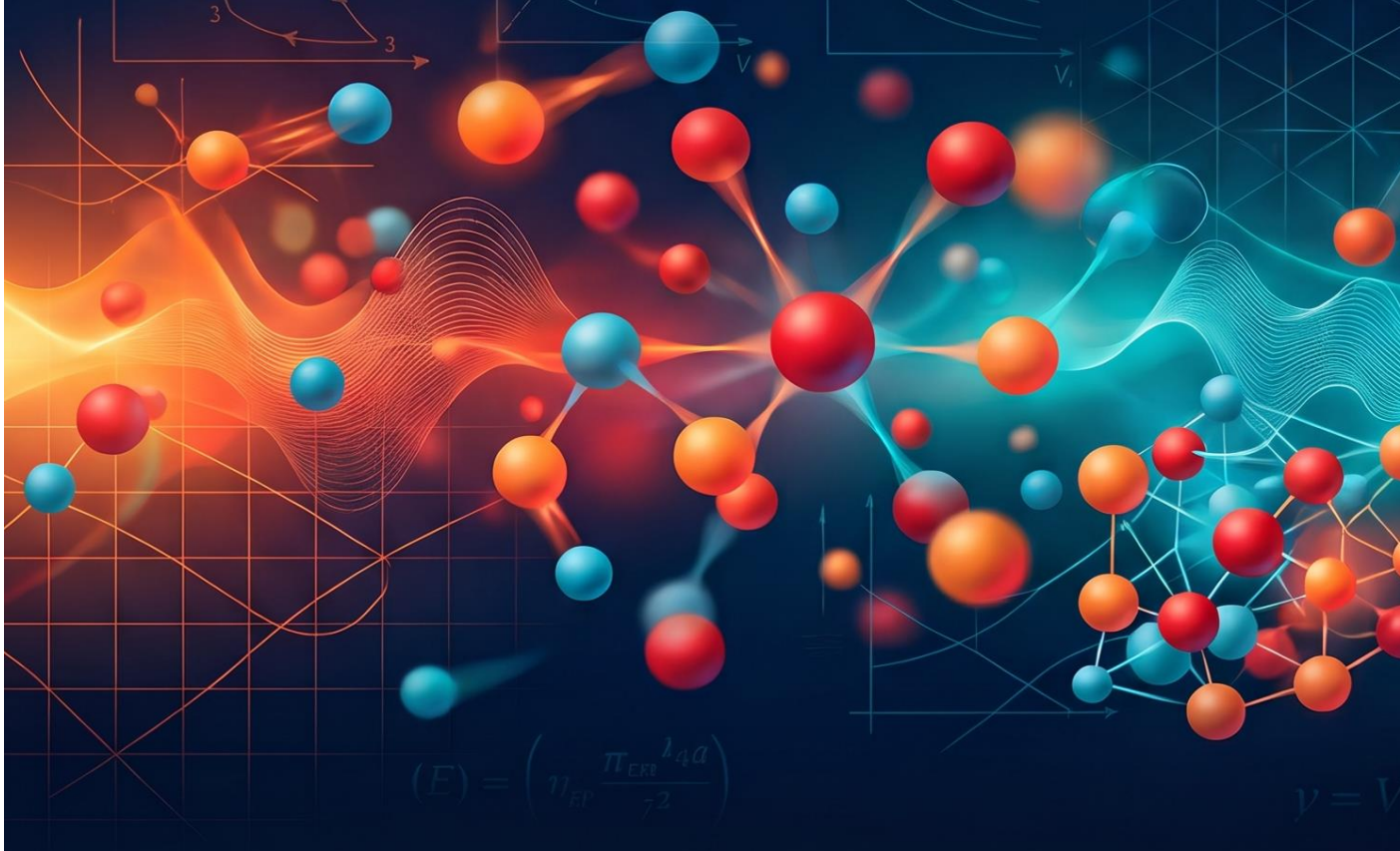
Думенко В.П., Білюк А.І.

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА І ТЕРМОДИНАМІКА

Курс лекцій для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти



Думенко В.П., Білюк А.І.

Молекулярна фізика і термодинаміка.

Курс лекцій для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти

Вінниця
«ТВОРИ»
2026

Д82
УДК 539.2+536.7(075.8)
DOI: https://doi.org/10.31652/539.2.2026-1-148
Рекомендовано до друку Вченою радою факультету математики, фізики і комп'ютерних наук Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського. (Протокол № 4 від 11.11.2026 року).

Рецензенти:
Петрук В.Г., доктор технічних наук, професор кафедри екології та екологічної безпеки Вінницького національного технічного університету;
Яремко С.А., кандидат технічних наук, доцент кафедри інноваційної економіки та цифрових технологій Вінницького торговельно-економічного інституту Державного торговельно-економічного університету

Думенко В.П., Білюк А.І. Молекулярна фізика та термодинаміка: Курс лекцій для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти. – Вінниця, ТОВ «Твори», 2026. - 148 с.

У курсі лекцій розглядаються теоретичні основи молекулярної фізики та термодинаміки, зокрема положення молекулярно-кінетичної теорії (МКТ), закони ідеальних і реальних газів, начала термодинаміки, явища перенесення, а також властивості рідин, твердих тіл і фазові переходи. Значне місце в ньому відведено основним поняттям, моделям і законам, які вивчаються у даних розділах загальної фізики. Курс лекцій призначений для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти, а також для слухачів та викладачів, які цікавляться молекулярною фізикою та термодинамікою.

© В.П. Думенко, А.І. Білюк, 2026

ЗМІСТ

Лекція 1. Вступ. Предмет і завдання молекулярної фізики. Науково-пізнавальне, практичне та світоглядне значення молекулярної фізики і термодинаміки. Специфічність атомно-молекулярної форми руху матерії. Методи вивчення макроскопічних систем: метод моделей, термодинамічний і статистичний методи. 7
Лекція 2. Молекулярна фізика і науково-технічний прогрес. Елементи історизму в курсі молекулярної фізики. 13
Лекція 3. Ідеальний газ. Основні положення МКТ ідеального газу. Тиск газу. Температура. Молекулярно-кінетичне тлумачення тиску і температури. Стала Больцмана. Шкала температур. Вимірювання температури. 18
Лекція 4. Основне рівняння МКТ газів та висновки з нього. 27
Рівняння стану ідеального газу. Універсальна газова стала. Закон Авогадро. Газові закони. Закон Дальтона. 27
Лекція 5. Швидкості газових молекул та їх вимірювання. Дослід Штерна. Імовірність. Додавання і множення імовірностей. Поняття про статистичний розподіл. Функція розподілу. 32
Лекція 6. Розподіл молекул за швидкостями. (розподіл Максвелла). Графічне представлення розподілу Максвелла. Розподіл Максвела за абсолютними і відносними швидкостями. 34
Лекція 7. Барометрична формула. Розподіл частинок за висотою в полі тяжіння. Розподіл Больцмана. 36
Лекція 8. Розподіл Максвелла – Больцмана. Експериментальне визначення числа Авогадро та його значення для доведення реальності атомів та молекул. Поняття про флуктуації. 39
Основи термодинаміки 43
Лекція 9. Завдання і методи теорії теплоти. Термодинамічна система. Рівноважні стани. Параметри стану. Квазістатичні процеси. Внутрішня енергія. Робота і теплота як зміни внутрішньої енергії системи. 43
Лекція 10. Перший закон термодинаміки. Застосування закону термодинаміки до ізопроцесів. Рівняння Майєра. 51
Лекція 11. Перший закон термодинаміки. Розподіл енергії молекул за степенями вільності. Теплоємність ідеального газу. Адіабатний процес. Рівняння Пуассона. Політропний процес. Швидкість звуку в газі. 54
Лекція 12. Оборотні і необоротні процеси. Колові процеси (цикли). Колові цикли. Цикл Карно та його коефіцієнт корисної дії. Теорема Карно. 59

Лекція 13. Другий закон термодинаміки. (якісні формулювання Клаузіуса і Кельвіна). Зведена теплота. Нерівність Клаузіуса. Поняття про ентропію та її властивості. Другий закон термодинаміки в аналітичній формі (закон Клаузіуса). Зростання ентропії. 64
Лекція 14. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки. Третій закон термодинаміки. Теорема Нернста. Недосяжність абсолютного нуля температур. Обґрунтування неможливості “ теплової смерті Всесвіту “. 70
Явища переносу в газах. 74
Лекція 15. Рух і зіткнення молекул. Кількість зіткнень. Середня довжина і середній час вільного пробігу молекул. 74
Лекція 16. Дифузія. Внутрішнє тертя. Теплопровідність. Коефіцієнти переносу. Явища переносу при низьких температурах. Технічний вакуум, методи одержання і вимірювання низьких тисків. 75
Лекція 17. Реальні гази. Відхилення властивостей реальних газів від законів ідеального газу. Експериментальні ізотерми реальних газів. Сили міжмолекулярної взаємодії в газах. Рівняння Ван-дер-Ваальса і його аналіз. 81
Лекція 18. Порівняння ізотерм Ван-дер-Ваальса з експериментальними ізотермами. Критичний стан. Закон відповідних станів. 84
Лекція 19. Внутрішня енергія реального газу. Ефект Джоуля – Томсона. Зрідження газів і одержання низьких температур. Кріогенна техніка. Загальні властивості і структура рідин. Поверхневий шар рідини. Поверхневий натяг. Поверхнево активні речовини. Формула Лапласа. Змочування. Капілярні явища. Тиск насичених парів над меніском. Рідкі кристали. 86
Лекція 20. Аморфні і кристалічні тіла. Дальній порядок в кристалах. Монокристали і полікристали. Анізотропія фізичних властивостей монокристалів. Основні характеристики кристалів. 101
Лекція 21. Симетрія кристалів. Типи кристалічних ґраток. Класифікація кристалів за типом міжмолекулярних зв’язків. Дефекти в кристалах. Міцність кристалів і теплові властивості твердих тіл. Теплоємність твердих тіл. Закон Дюлонга і Пті. Поняття про квантову теорію теплоємності. 106
Лекція 22. Полімери. Основні уявлення про хімічну будову і структуру полімерів. Кристалічні і аморфні полімери. Склоподібний, високоеластичний і вязкоплинний стани полімерів. Термомеханічні, механічні та теплофізичні властивості полімерів. Застосування полімерів. 112

Лекція 23. Поняття фази. Фазові переходи першого і другого роду. Рівновага рідини і пари. Випаровування. Рівняння Клапейрона - Клаузіуса..... 118
Лекція 24. Сублімація, плавлення та кристалізація твердих тіл. Діаграми фазової рівноваги. Потрійна точка. Молекулярна фізика в системі сучасної фізичної картини світу. 123
Тестові завдання для перевірки знань..... 133
Відповіді до тестових завдань..... 147

Лекція 1. Вступ. Предмет і завдання молекулярної фізики. Науково-пізнавальне, практичне та світоглядне значення молекулярної фізики і термодинаміки. Специфічність атомно-молекулярної форми руху матерії. Методи вивчення макроскопічних систем: метод моделей, термодинамічний і статистичний методи.

Вступ. Предмет і завдання молекулярної фізики.

Предметом вивчення молекулярної фізики і термодинаміки є молекулярно-теплова форма руху матерії. Рух атомів (молекул) має механічний характер, але рух великої кількості атомів (молекул) складає сутність нової специфічної форми руху, яка може бути зведена до механічної. В зв'язку з тим, що молекулярний рух залежить від температури його називають молекулярно-тепловий.

В молекулярній фізиці розглядається:

- молекулярна будова газів, рідин, твердих тіл;
- процеси переходу з одного агрегатного стану в інший;
- явища на межі між речовинами в двох різних агрегатних станах;
- зв'язок між молекулярною будовою і фізичними властивостями речовин.

Молекулярна фізика вивчає макроскопічні властивості тіл з точки зору їх молекулярної будови.

Завдання молекулярної фізики полягає у встановленні фізичних властивостей тіл та їх агрегатних станів на основі молекулярної будови тіл, сил взаємодії між молекулами та інтенсивності теплового руху молекул.

Науково-пізнавальне, практичне та світоглядне значення молекулярної фізики.

Молекулярна фізика і термодинаміка мають велике науково-пізнавальне, практичне та світоглядне значення.

Спираючись на молекулярну будову тіл, молекулярна фізика розкриває закономірності великого коло явищ і процесів, які відбуваються в навколишній природі. На основі цього забезпечується не тільки пізнання явищ природи, але також використання встановлених закономірностей для розвитку виробництва, техніки, транспорту, тощо.

За характером об'єктів, які вивчаються молекулярна фізика наближається до фізичної та колоїдної хімії.

Зміст молекулярної фізики складає наукову основу фізичного матеріалознавства, тобто науки про одержання нових матеріалів з наперед заданими властивостями (механічними, тепловими, електричними, магнітними, оптичними, тощо). Одержання таких матеріалів має пріоритетне значення для розвитку нових напрямів сучасного НТП, наприклад нанотехнології, а також нових видів техніки: аерокосмічної, ракетної, тощо.

Характерним проявом молекулярної фізики є те, що цілий ряд її розділів, внаслідок великого науково-пізнавального та практичного значення виділився в потужні самостійні розділи сучасної фізики. На основі загальних уявлень молекулярної фізики набули розвитку такі важливі розділи сучасної фізики: фізика металів, теплофізика, фізика полімерів, кристалофізика, фізика невагомості, теорія тепло- і масопереносу, молекулярна біологія, нанофізика, тощо.

Молекулярна фізика має важливе практичне значення. Закономірності молекулярної фізики покладені в основу багатьох напрямів та технологій сучасного НТП: енергетики, порошкової металургії, вакуумної, мембранної та кріогенної технології, космічного виробництва, одержання кристалічних матеріалів, полімерів, композитних та наноструктурних матеріалів, тощо.

Молекулярна фізика і термодинаміка мають важливе світоглядне значення.

Закономірності молекулярної фізики і термодинаміки увійшли в зміст сучасної фізичної картини світу. Фізична картина світу – це модель світу розроблена на основі фундаментальних уявлень, ідей, законів та теорій фізики встановлених на даному етапі історичного розвитку.

Еволюція фізичної карти світу включає в себе античну (натурфілософську) картину світу (VII ст. до н.е. – V ст. до н.е.), механічну картину світу (XVII ст.), електродинамічну картину світу (кінець XIX ст. - початок XX ст.), квантово-польову картину світу (перша половина XX ст.). починаючи з другої половини XX ст. набуває швидкого розвитку сучасна фізична картина світу.

Фундаментальні досягнення молекулярної фізики і термодинаміки увійшли в зміст сучасної фізичної картини світу. Перш за все це торкається атомно-молекулярних, які з одного боку складають фундаментальну основу молекулярної фізики, а з іншого – покладені у вміст молекулярної єдності Всесвіту.

Атомістична гіпотеза, розроблена в працях Левкіппа (V ст. до н.е.) і Демокріта (біля 25 століть тому) є одним із видатних досягнень людської думки і завжди мала велике евристичне значення та сприяла розвитку фізики і хімії.

Цікавим є той світоглядний факт, що саме в рамках молекулярної фізики, в працях Ж. Перрена вперше було одержано непрямий доказ реальності атомів та молекул. Розвиток молекулярної фізики і термодинаміки в певній мірі сприяв встановленню закону збереження і перетворення енергії. Саме цей закон стосовно до теплових процесів складає зміст першого закону термодинаміки.

Дослідження Максвелла в галузі розробки закону розподілу молекул за швидкостями привели до встановлення принципово нових статистичних закономірностей, які згодом склали зміст нової статистичної фізики і прийшли на зміну динамічним закономірностям. Нові статистичні уявлення привели до заміни механічного принципу причинності новим квантово-імовірнісним принципом причинності. Статистичні закономірності мають переважно домінуюче значення у розвитку сучасної фізики. Підкреслюючи значення статистичних уявлень лауреат Нобелівської премії М. Борн відзначав: «Це є подією в історії людського мислення, значення якого виходить за межі самої науки.»

У другій половині XX ст. відбулась визначна подія заміна лінійної парадигми – нелінійною парадигмою, яка покладена у зміст сучасної фізичної картини світу.

У формуванні нової нелінійної парадигми важливе значення мали уявлення і закономірності термодинаміки, особливо нелінійної термодинаміки нестаціонарних процесів, яке спирається на використання уявлень необоротності, нестаціонарності, нестабільності, закономірностей дисипативних процесів, розглядає процеси самоорганізації, утворення порядку із хаосу, глобального еволюціонізму.

Розглянуті уявлення в значній мірі обумовили зміст сучасної фізичної картини світу.

Специфічність атомно-молекулярної форми руху матерії.

Атомно-молекулярна форма руху матерії, яка вивчається в молекулярній фізиці має свої характерні ознаки, а саме їй властиві: необоротність і статистичність. Поняття необоротність є одним із фундаментальних у фізиці. Воно було запропоновано у зв'язку з

практичним опануванням тепла в теплових машинах. Наочним прикладом необоротності молекулярно-теплового руху є передача тепла від більш гарячих до менш гарячих тіл. Однією із форм передачі тепла є напрямлений рух молекул від тіл з вищою температурою до тіл з меншою температурою. Такий однонапрямлений рух відбувається самодовільно. Зворотній самонапрямлений рух молекул від менш нагрітих тіл до більш нагрітих тіл не можливий. В цьому полягає фундаментальна властивість теплових явищ. Вона пов'язана з необоротністю молекулярно-теплового руху.

Другим характерним прикладом необоротності молекулярно-теплового руху є явище дифузії, яке може відбуватись в газах, рідинах, твердих тілах. Дифузія полягає у проникненні молекул однієї речовини у простір між молекули іншої речовини. Якщо ми маємо дві посудини, в яких знаходяться різні гази (наприклад, кисень O_2 і азот N_2), то якщо відкрити кран, то посудини з газом будуть заповнені сумішшю газів внаслідок дифузії.

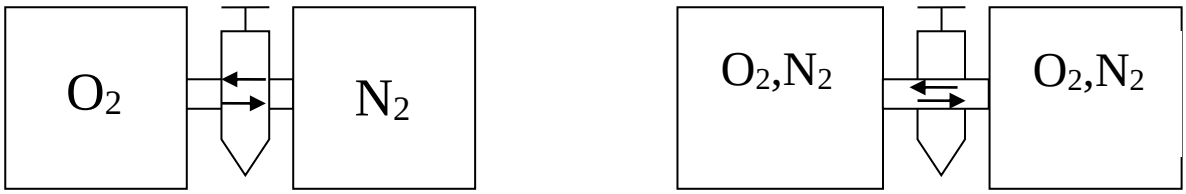


Рис.1.1

Тобто гази самі по собі без зовнішніх зусиль створюють суміш. Зворотній процес, самодовільне розділення суміші газів на окремі гази неможливий. Тобто в цьому випадку ми спостерігаємо також явище необоротності, яке протікає самодовільно лише в одному напрямку.

Статистичність. Молекулярна фізика вивчає закономірності, які відбуваються в макроскопічних тілах, тобто тілах, які оточують нас і складаються з великої кількості атомів (молекул). Так, наприклад, в газі при нормальних умовах (T=273 K, $p=10^5$ Па) в 1 $см^3$ знаходиться $n_0=2,7*10^{19}$ $см^{-3}$ молекул, а в 1 $см^3$ кристалу - $n_0=10^{22}$ атомів. Це дуже великі величини. Для опису закономірностей систем, що складаються з великої кількості елементів використовують статистику. Статистика вивчає закономірності великих чисел. Макроскопічні тіла – це статистичні системи, вони складаються з великої кількості атомів (молекул). Молекулярно-тепловий рух в макроскопічних тілах має статистичний характер. Статистичний характер молекулярно-

теплового руху молекул обумовлений рухом величезної кількості молекул, при цьому ця сукупність молекул має властивості, яких немає у окремо розглянутих молекул. Це твердження добре пояснюється на прикладі тиску газу. А саме не можна розглядати, який тиск створює одна окрема молекула. Поняття тиску – це статистична характеристика газу, вона обумовлена молекулярно-тепловим рухом великої кількості молекул, які стикаються при своєму русі зі стінками посудини і створюють усереднену дію на стінку посудини, яка сприймається приладами як тиск газу.

Статистичний характер молекулярно-теплового руху молекул приводить до необхідності враховувати лише середні величини, наприклад, тиску, в'язкості, теплопровідності, температури тощо. Так температура – це середня кінетична енергія поступального руху молекул. Таким чином величини молекулярної фізики, обумовлені молекулярно-тепловим рухом – це температура, теплопровідність, в'язкість, тиск тощо – мають макроскопічний, усереднений, статистичний характер. При невеликій кількості молекул статистичні закономірності порушуються і набувають іншого характеру, як, наприклад, у випадку теплопровідності та в'язкості газів при низьких тисках.

Методи вивчення макроскопічних систем: метод моделей, термодинамічний і статистичний методи.

В молекулярній фізиці, як і в інших розділах фізики застосовується метод моделей. А саме розглядаються і застосовуються моделі ідеального і реального газу, ідеальної і реальної рідини, ідеальних і реальних кристалів тощо.

Розробка і застосування моделей є необхідною умовою дослідження фізичних явищ, важливим засобом пізнання явищ природи. Це зокрема підтверджується історією розвитку фізики. Можна стверджувати, що кожний розділ молекулярної фізики, в нашому випадку фізика газів, рідин, твердого тіла, супроводжувався поступовою заміною одних моделей іншими більш удосконаленими.

Особливість розробки моделей полягає в наступному. Спочатку розробляють спрощену модель і одержують на її основі певні закономірності. Надалі при використанні цих закономірностей в широкому інтервалі значень фізичних величин, виявляються певні відхилення, які вимагають створювати нові, більш досконалі моделі.

При створенні моделі вдаються до свідомого спрощення властивостей реальних тіл, або явищ, нехтуванні цими несуттєвими

властивостями для даного випадку і вдаються до схематизації або абстрагування.

Для більшої наочності розглянемо створення моделі ідеального газу, яка знайшла широке застосування в молекулярній фізиці. Газ, наприклад, повітря при кімнатних температурах і нормальних тисках характеризується значним вільним пробігом молекул. Обчислення показують, що в цей пробіг укладається біля 200 діаметрів молекул азоту. Тобто в повітрі молекули знаходяться на великих віддалях одна від одної. Це має суттєве значення для побудови моделі ідеального газу. А саме при таких віддалях можливо знехтувати власним об'ємом молекул та їх структурою і розглядати їх як математичні точки, позбавлені об'єму і структури.

Між молекулами існують сили взаємодії (сили притягання і відштовхування). Ці сили короткодіючі, вони діють лише на малих відстанях і на віддалях $1,5*10^{-7}$см спадають до нуля.

В повітрі при нормальних умовах силами взаємодії між молекулами можливо знехтувати і розглядати сили, які виникають при пружних зіткненнях молекул в процесі їх хаотичного руху. Таким чином приходять до встановлення моделі ідеального газу.

Ідеальним газом називають газ, для якого можливо знехтувати розмірами молекул і силами взаємного притягання і враховувати лише сили пружних зіткнень молекул.

Термодинамічний і статистичний методи.

Термодинамічний метод ґрунтується на використанні законів термодинаміки, яка розглядає різні явища природи з точки зору перетворення енергій, які супроводжують ці явища.

Характерною особливістю термодинамічного методу є те, що він зовсім не застосовує модельних уявлень про будову тіл. В цьому є деяка перевага, пов'язана з тим, що при застосуванні моделей ми вносимо певні неточності, а результати, набуті термодинамічним методом, настільки точні, наскільки точні закони термодинаміки. Разом з тим нехтування модельними явленнями про структуру тіл не дозволяє одержати рівняння стану, а також розглядати механізми досліджуваних явищ. В цьому полягає обмеженість термодинамічного методу.

Статистичний метод ґрунтується на тому, що досліджувані в молекулярній фізиці макроскопічні тіла є статистичні системи, до

яких можливо застосовувати закони математичної статистики і статистичні закономірності.

Статистичний метод ґрунтується на застосуванні модельних уявлень про будову тіл, а тому дає можливість встановлювати рівняння стану і розглядати механізми досліджуваних явищ. В зв’язку з цим статистичний метод має певні переваги. Знайшли доцільним враховувати переваги термодинамічного та статистичного методів шляхом створення нового розділу фізики – статистичної термодинаміки, закони якої широко застосовуються для вивчення різноманітних процесів і пояснення законів термодинаміки (другий закон термодинаміки.

Лекція 2. Молекулярна фізика і науково-технічний прогрес. Елементи історизму в курсі молекулярної фізики.

Молекулярна фізика і науково-технічний прогрес.

Молекулярна фізика складає теоретичну основу сучасного *фізичного матеріалознавства,* тобто науки про створення нових матеріалів з наперед заданими фізичними властивостями. Створення нових матеріалів є одним із яскравих проявів сучасної науково-технічної революції. *Нові матеріали* визначають науково-технічний прогрес в галузі *енергетики, транспорту, зв'язку, будівництва,* вони залишаться одним з провідних напрямків досліджень в XXI ст.

Молекулярна фізика та термодинаміка тісно зв'язані з розвитком енергетики, теплотехніки, з розробкою нових прогресивних технологій сучасного виробництва *(вакуумна, мембранна, кріогенна технологія, порошкова металургія тощо).*

Українські вчені зробили плідний внесок у розвиток науково-технічного прогресу. В Інституті технічної теплофізики НАН України розробляються питання підвищення к.к.д. теплових та атомних електростанцій, створюються ефективні технології виробництва з застосуванням явищ тепло- і масопереносу. значних успіхів в розробці технологій XXI ст. домоглись вчені Інституту проблем матеріалознавства НАН України ім. І.М. Францевича в галузі створення нових композиційних, керамічних, надпровідникових матеріалів, нових видів жароміцних сплавів, в розробці порошкової металургії тощо. Вчені інституту надтвердих матеріалів ПАН України ім. В.М. Бакуля розробили промислову технологію одержання синтетичних алмазів та надтвердих матеріалів. Важливе практичне

значення мають наукові дослідження вчених фізико-технічного інституту низьких температур НАН України ім. Б.І. Вєркіна в галузі кріогенних технологій. Світове визнання набули вчені інституту електрозварювання НАН України ім. Є. О. Патона в галузі розробки нових прогресивних методів зварювання і нових технологій виробництва.

Українські вчені зробили плідний внесок у розвиток космонавтики. В Україні, в різних науково-дослідних установах та навчальних закладах виконується широкий фронт науково-дослідницьких робіт по створенню нових металів, сплавів, нових керамічних та композиційних матеріалів, теплових труб, які знаходять широке використання в сучасних ракетно-космічних системах (ракетна техніка, "Буран", "Енергія"). Розроблені камери тиском до 10 мм. рт. ст. і об'ємом від 0,2 до 14000 куб.м^3, в яких здійснюється імітація космічного середовища. В цих камерах вивчається вплив космічного простору *а* різні властивості конструкційних матеріалів (Харків, ФТІНТ НАН України). Розробляються космічні технології по одержанню біологічно активних речовин *«Таврія»,* Сімферополь), універсальний інструмент для виконання технологічних процесів у відкритому космічному просторі. Українські вчені мають великий досвід у розробці ракетних комплексів, перших космічних шаттлів *"Космос"* і реалізації програми *"Космос",* у створенні космічних апаратів "Інтеркосмос", "Океан", а також у розробці ракет-носіїв *"Циклон", "Зеніт".* Гордістю української космічної науки техніки є ракета-носій "Зеніт", якій належить особливе місце в здійсненні національної космічної програми супутникові системи зв'язку, універсальна космічна платформа, космічний моніторинг тощо).

Елементи історизму в курсі молекулярної фізики.

За сучасними поглядами, одним з ефективних засобів посилення інтересу до вивчення фізики є ознайомлення студентів і учнів з історією розвитку фізики. Велике науково-пізнавальне, навчально-виховне та евристичне значення елементів історизму неодноразово підкреслювали видатні діячі фізичної науки А. Ейнштейн, В. Гейзенберг, М. Планк, Луї де Бройль, Дж. Бернал, П. Ланжевен та багато інших. Лауреат Нобелівської премії В. Оствальд підкреслював: "Немає більш дійового засобу для пробудження і поглиблення зацікавленості до будь-якої галузі науки, ніж проникнення в історію її розвитку". Тому під час

вивчення молекулярної фізики студенти знайомляться з історією її розвитку як у всьому світі, так і в Україні.

Історія розвитку молекулярної фізики зв'язана з виникненням уявлень про атомістичну будову речовини (Левкіпп, Демокріт, V ст. до н.е.). *Атомістичні погляди* були покладені в основу механічної картини світу і відновлені в XIX ст., в першу чергу в хімічній атомістиці (Д. Дальтон, Ж. Гей-Люссак, А. Авогадро). Поняття атома відіграло провідну роль у розвитку кінетичної теорії газів у другій половині Х1Хст.(А. Кроніг, Д. Максвелл, Р. Клаузіус, Л. Больцман). Ця теорія стала одним з перших розділів молекулярної фізики і надалі була покладена в основу розробки класичної статистичної фізики (Д. Максвелл, Л. Больцман, Д. Гіббс).

Тісно зв'язаним з питанням атомістичної будови речовини виявилось питання про природу теплових явищ. Розвиток *вчення про теплоту у* 18-19 ст. включало в себе *термометрію* (Г. Фаренгейт, Р. Реомюр, Ф. Цельсій, В.Томсон), *калориметрію* (, І. Вільке, А. Лавуазье, П. Лаплас, П. Дюлонг, Р. Бунзен, А. Реньо, В. Нернст) *вчення про природу теплоти* (Б. Румфорд, Х. Вольф, С. Пуассон, С. Карно, Р Клаузіус). Велике наукове і методологічне значення для розвитку фізики і всього природознавства мало встановлення у 1842-47 рр. (Р. Майор, Д. Джоуль, Г. Гельмгольц) *закону збереження і перетворення енергії,* який спирався на спростування теорії теплецю, а також на відкриття кількісної еквівалентності тепла і роботи, а також розробку понять енергії і роботи.

Фундаментальне значення для розвитку фізики, природознавства і техніки мало виникнення і розвиток *термодинаміки* у першій половини XIX ст. Термодинаміка виникла як наука про кращі умови перетворення тепла в роботу. Поштовхом для цього стала видатна подія в історії людства - оволодіння новою, тепловою формою руху для потреб виробництва у формі парових машин, які були винайдені (Д. Уатт) в другій половині XVIII ст. Парова машина, як універсальний двигун, швидко набула широкого поширення на виробництві та транспорті і докорінно їх революціонізувала. Всебічний аналіз та теоретичне обґрунтування роботи парової (теплової) машини в праці С. Карно (1824) приводить до зародження термодинаміки, яка, після її подальшого розвитку в другій половині XIX ст. (Р Клаузіус, В. Томсон.Л. Больцман, Д. Гіббс та ін), починає широко застосовуватись для дослідження різноманітних фізичних та фізико-хімічних процесів і згодом стає одним з провідних розділів фізики.

Важливе значення мало усвідомлення на протязі другої половини XIX ст. молекулярної форми руху, як специфічної форми руху матерії, а також розробку методів статистичної механіки та неможливість зведення молекулярно-кінетичної теорії та термодинаміки до механічного обґрунтування.

Розвиток теорії *капілярних явищ* у XIX ст. (П. Лаплас, С. Пуассон, Д. Гіббс та ін.) привів до необхідності врахування міжмолекулярних взаємодій. Ці уявлення були далі розроблені і використані для встановлення рівняння стану реального газу (Ван-дер-Ваальс, 1873 р.). Вчення про міжмолекулярні взаємодії набуває свого дальшого поглиблення у XX ст. шляхом використання квантових уявлень (М. Борн, П. Дебай, Ф. Лондон). Ці питання набули фундаментального значення для молекулярної фізики.

Для розвитку молекулярної фізики принципове значення мало ствердження реальності атомів і молекул. У вирішенні цієї проблеми значне місце належало теорії броунівського руху та флуктуацій. Результати цих досліджень були використані для непрямого доказу реальності атомів і молекул на початку XX ст. (А. Ейнштейн, Ж. Перрен, Т. Сведберг). Після відкриття дифракції рентгенівських променів, електронного мікроскопа, іонного проектора, растрового тунельного мікроскопа, атомного мікроскопа у другій половині XX ст. були одержані прямі докази існування атомів та молекул.

На початку XX ст. була виявлена неспроможність класичної теорії теплоємності (Дюлонг, А. Пті) пояснити температурну залежність питомої теплоємності твердих тіл. Ця проблема була розв'язана лише за допомогою застосування квантових уявлень, що привело до розробки квантової теорії теплоємності (А. Ейнштейн, П. Дебай, М. Борн, Т. Карман).

Успішне зрідження газів (друга половина XIX ст. - перша чверть XX ст.) привело до створення нового розділу молекулярної фізики - *фізики низьких температур* (Р.Пікте, Д.Дьюар, Г. Камерлінг-Оннес) і, зокрема, фізики рідкого гелію (Г. Камерлінг-Оннес, В. і А. Кеєзом, П.Л. Капіца). (Українські фізики зробили значний внесок в розвиток молекулярної фізики. Так ще в другій половині XIX ст. професор Київського університету М.П. Авенаріус разом з учнями одержав цінні результати при вивченні критичного стану речовини, що набули світового визнання. Цікаві дослідження в галузі 2-го закону термодинаміки тощо виконав професор Київського університету М.М. Шіллер.

Значні досягнення в дослідженні *фізики рідкого стану* і *кристалізації* одержав В.І. Данилов в період 1930-1954 рр. Він вперше в запровадив рентгеноструктурний аналіз для дослідження рідин і виявив, що структурні особливості рідин наближаються до твердих тіл. В.І. Данилов встановив закономірності спонтанної кристалізації рідин, а також створив в Україні наукову школу вчених в галузі фізики металів.

Важливі дослідження *фазових та структурних перетворень* в твердих тілах та їх кінетики виконані в Україні Г.В. Курдюмовим та його учнями В.І. Трефіловим, В.Н. Грілнєвим, В.В. Немошкаленко та ін. Українські вчені зробили великий внесок у розвиток *фізики металів, в металознавство, фізику твердого тіла.* Л.Г. Лазарев вперше розробив нову методику одночасного використання великих тисків і низьких температур (метод *"льодової бомби")* для дослідження твердих тіл, а О.О. Галкін вперше запровадив для цих досліджень використання низьких температур, високих тисків і сильних магнітних полів. Вчені України успішно розробляють проблеми *фізики і техніки вакууму.*

На основі наукових досліджень були розроблені методи одержання рекордних значень вакууму - 10^{15} мм. рт. ст., а також створені унікальні вакуумні насоси ГСВ-250, ГСВ-4000, які дають розрідження 10^{13} мм. рт. ст.(Г. Лазарев, С. Боровік, С.Ф. Грішин). Наукову школу в Україні в галузі *порошкової металургії та композиційних* матеріалів створив В.І. Трефілов. Українські вчені розробили нові методи одержання дисперсних порошків алмазів, одержання алмазів за допомогою вибуху, в'язку кераміку і нові композиційні матеріали. Видатні досягнення мають українські вчені в розвитку *фізики низьких температур.*

Ще в 1931 р. , в Харкові, у Фізико-технічному інституті була розпочата плідна діяльність Л.В. Шубнікова, завдяки якій за короткий строк (1931-1937 рр.) була створена Харківська кріогенна лабораторія, в якій одержані результати світового значення. В лабораторії були створені установки для зрідження водню і вперше, у 1932 р. одержано рідкий гелій. Під керівництвом Л.В. Шубнікова виконувалась широка програма кріогенних досліджень і вивчення фізичних властивостей кріогенних рідин, а також фізичних властивостей твердих тіл при низьких температурах (антиферомагнетизм, надпровідність, ядерні властивості водню та ін.). Важливе значення в розвитку фізики рідкого гелію, а також властивостей кріогенних рідин і кристалів мають праці Б.Г.Лазарева, Б.Н. Есельсона, Б.І. Веркіна та ін. У розвитку кріогенних досліджень в Україні важливе значення мало створення Фізико-

технічного інституту низьких температур, у Харкові, у 1960 р. Під керівництвом академіка НАН України В.І. Веркіна в ФТ1НТ були виконані різноманітні дослідження і створені нові наукові напрямки в галузі кріогенної фізики, техніки, медицини. В наш час Харків є науковим та технічним *кріогенним* центром.

Лекція 3. Ідеальний газ. Основні положення МКТ ідеального газу. Тиск газу. Температура. Молекулярно-кінетичне тлумачення тиску і температури. Стала Больцмана. Шкала температур. Вимірювання температури.

Ідеальний газ.

В XIX ст. в молекулярній фізиці було сформовано уяву про ідеальний газ. Ідеальний газ – це модель, яка допомагає встановити найпростіші закономірності газів. Модель – це схематизована уява про реальні тіла в процесі якої нехтують деякими властивостями реальних тіл.

Ідеальний газ – це газ, розмірами молекул якого можна знехтувати, сили взаємодії між молекулами дорівнюють нулю, молекули взаємодіють за законами пружних зіткнень.

Основні положення МКТ газів.

Молекулярно-кінетична теорія була одним з перших розділів молекулярної фізики, що набув свого розвитку в XIX ст. і відіграв велике значення для розвитку статистичного методу та молекулярної фізики взагалі.

В основу МКТ газів покладено такі положення:

1) Всі тіла складаються з молекул (атомів), між якими існують проміжки .

2) Атоми і молекули знаходяться в неперервному і хаотичному русі.

3) Між молекулами (атомами) існують сили взаємодії. Це сили притягання і відштовхування.

Всі ці положення отримали експериментальне обґрунтування. Уява про атомістичну будову тіл була висловлена близько 2,5 тис. років тому в Стародавній Греції філософами Лівкіпом і Демокрітом. Цікаво, що ця гіпотеза була експериментально обґрунтована лише на початку XX ст. Одним з перших непрямих доказів існування атомів і

молекул були досліди Жана Перрена. В 1912 році фізик Макс Лауе відкрив дифракцію рентгенівських променів, внаслідок чого були одержані прямі докази існування атомів. На основі цього було розроблено рентгеноструктурний аналіз. У1931 році були розроблені перші електронні мікроскопи. У 50-х роках XX ст. був розроблений іонний проектор. У 80-х роках XX ст. розроблені растрові тунельні мікроскопи. За допомогою цього приладу можна оперувати з окремими атомами.

Таким чином в XX ст. було повністю доведено не тільки існування атомів і молекул але й розроблена високо досконала техніка, яка дозволяє безпосередньо виконувати операції з окремими атомами.

Підтвердженням другого положення МКТ є броунівський рух. У 1827 році ботанік Броун відкрив рух частинок рослин. Броунівський рух набув пояснення тільки через 50 років. Теорія була розроблена лише на початку XX ст. в працях Ейнштейна, Смолуховського. Броунівський рух – це рух мікрочастинок, розміри яких 0,005 мм – 0,0001 мм. Броунівська частинка, що знаходиться в газі або рідині взаємодіє з молекулами, атомами середовища. Внаслідок не скомпенсованої дії атомів і молекул на частинку вона безладно і хаотично рухається.

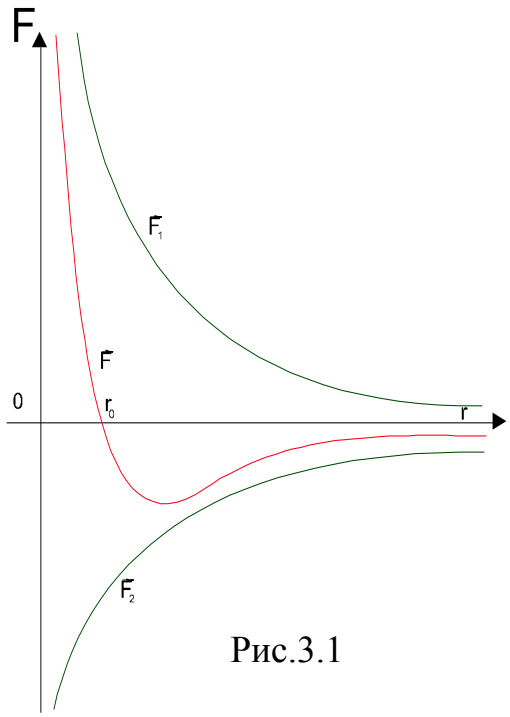


Рис.3.1

Другим експериментальним доказом безладного і хаотичного руху є явище дифузії, яке може мати місце в газах, рідинах і навіть твердих тілах. Дифузія – це явище самовільного проникнення атомів однієї речовини в проміжки між молекулами іншої речовини.

Між молекулами існують сили притягання і відштовхування. Ці сили мають різні закономірності і описуються різними законами.

Важливо, що ці сили діють одночасно. В іншому разі тіла не були б стійкими: частинки, з яких вони складаються, розліталися б в різні боки або “злипалися”. З цих же міркувань випливає, що залежність сил взаємного притягання і відштовхування від відстані r між молекулами повинна бути різною. На дуже близьких відстанях $r < r_0$

переважають сили відштовхування F_1, на більш віддалених $r > r_0$ – сили взаємного притягання F_2. На малюнку показано приблизний характер залежності $\overline{F_1}$ і $\overline{F_2}$ від відстані r, причому додатною вважається сила відштовхування. Результуюча сила F взаємодії двох молекул визначається з рівняння

$$\overline{F} = \overline{F_1} + \overline{F_2} \qquad (3.1)$$

При $r = r_0$ сили $\overline{F_1}$ і $\overline{F_2}$ взаємно врівноважуються і результуюча сила F = 0. Отже, r_0 є тією рівноважною відстанню між молекулами, на якій вони знаходилися б при відсутності теплового руху.

Сили притягання можуть мати різний характер і описуватися трьома різними ефектами:

1) *Дипольно-орієнтаційні сили (ефект)*, які зв'язані з наявністю у молекул дипольних електричних моментів p_e. В результаті взаємодії дипольних моментів двох молекул виникає сила притягання F_{op}. Вона рівна:

$$F_{op} = -\frac{4P_e^4}{kT} \cdot \frac{1}{r^7} \qquad (3.2)$$

де r - віддаль між молекулами.

2) *Індукційні сили.*

Нейтральна молекула, перебуваючи в електричному полі другої нейтральної молекули, зазнає зміщення центрів ваги зарядів, і, завдяки цьому, змінюються дипольні електричні моменти молекул, і між ними виникають індукційні сили притягання.

$$F_{інд} = -12\alpha p e^2 \cdot \frac{1}{r^7} \qquad (3.3)$$

де α - так звана поляризованість молекули.

$$\alpha = \frac{e^2 / m\varepsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma}$$

γ - коефіцієнт затухання

ω_0 – власна частота осцилятора

ω - частота падіння світла на речовину

$$2\gamma = g/m$$

3)Дисперсійні сили. Внаслідок коливань виникає порушення нейтральності атомів.

$$F_д = -\frac{9}{2}\alpha^2 I \cdot \frac{1}{r^7} \qquad (3.4)$$

де I - перший потенціал іонізації атома.

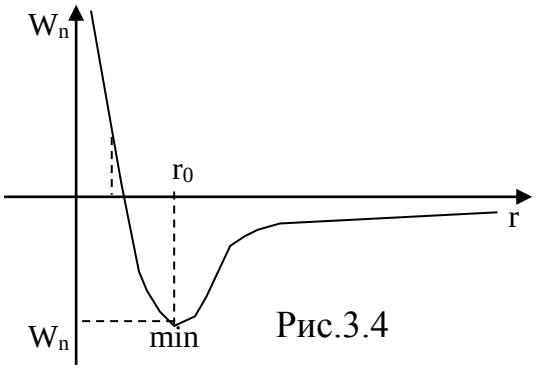


Рис.3.4

Сили відштовхування відрізняються від сил притягання тим, що вони більш близькодіючі, тобто

$$\overline{F_1} \approx \frac{1}{r^n} \qquad (3.5)$$

де $n \geq 9$.

При віддалях $r = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ см ці сили спадають до нуля. Взаємодія між молекулами стає нечутливою.

У стані стійкої рівноваги система (2-і молекули) має мінімальну потенціальну енергію, так звану потенціальну яму. Чим більша потенціальна яма, тим більш міцнішими є тіла. Мінімальна величина $W_{П\min}$ потенціальної енергії має значення для можливості існування певного агрегатного стану речовини. Якщо $|W_{П\min}| << kT$, де kT - подвоєна середня енергія, що припадає на один ступінь вільності хаотичного теплового руху молекули, то речовина перебуває в *газоподібному стані*.

Умова $|W_{П\min}| >> kT$ відповідає *твердому стану*, а $|W_{П\min}| \approx kT$ - *рідкому стану*.

Поняття про температуру. Абсолютна температура.

Поняття температури історично виникло шляхом з'ясування суб'єктивних відчуттів "тепла" і "холоду". Температура – це досить важливе поняття і воно встановлюється в результаті аналізу теплообміну між тілами.

Температура характеризує ступінь нагрітості тіла і є мірою інтенсивності теплового руху в ньому.

Дане означення об'єднало термодинамічний та статистичний розгляд поняття температури.

Термодинамічний підхід ґрунтується на уяві про поняття термодинамічної рівноваги. В цьому випадку домовляються вважати якийсь стан нульовим. Тоді будь-які відхилення від цього теплового стану і є температурою.

З рівняння $\overline{W} = \frac{3}{2}kT$ випливає, що температура є статистична величина і її молекулярно-кінетичне тлумачення таке: абсолютна температура – це міра середньої кінетичної енергії поступального руху молекул. З цього рівняння також випливає, що при однаковій

температурі молекули різних газів мають однакову середню енергію поступального руху.

Виходячи із статистичного характеру як поняття температури, так і тиску має сенс лише для сукупності молекул. Звідси випливає наочне уявлення про абсолютний нуль температури.

Абсолютний нуль температури є така температура, при якій припиняється поступальний рух молекул ідеального газу.

Повністю рух при Т = 0 К не припиняється. Так, вільні електрони в металах знаходяться в русі і при абсолютному нулі температури. Молекули газів і частинки, із яких побудовані кристали, навіть при абсолютному нулі мають, згідно квантової теорії, енергію коливального руху (нульову енергію).

В термодинаміці доводиться, що абсолютний нуль температури не можна досягнути (3-й закон термодинаміки).

Для вимірювання температури можна використати довільні одиниці енергії. Так 11600° = 1 еВ = 10^{-12} ерг. Історично склалося так, що для вимірювання температури було запропоновано одиниці – градуси. Так як температуру навчилися вимірювати раніше, ніж було з'ясовано фізичний зміст температури. Тому коефіцієнт, який переводить одиниці енергії в градуси є стала Больцмана k=1,38*10^{-23} Дж/К.

$$\frac{m_0 \overline{\vartheta_{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

З даної формули можна розкрити фізичний зміст сталої Больцмана: вона показує, на скільки змінюється енергія поступального руху однієї молекули при зміні температури на 1К.

Вимірювання температури. Шкали температур.

Однією з перших спроб виміряти температуру була спроба Галілея, який створив перший термоскоп (1597). Висота підняття води при нагріванні характеризувала ступінь нагрітості газу. Термоскоп мав якісний характер, так як не було шкали і показ залежав від атмосферного тиску.

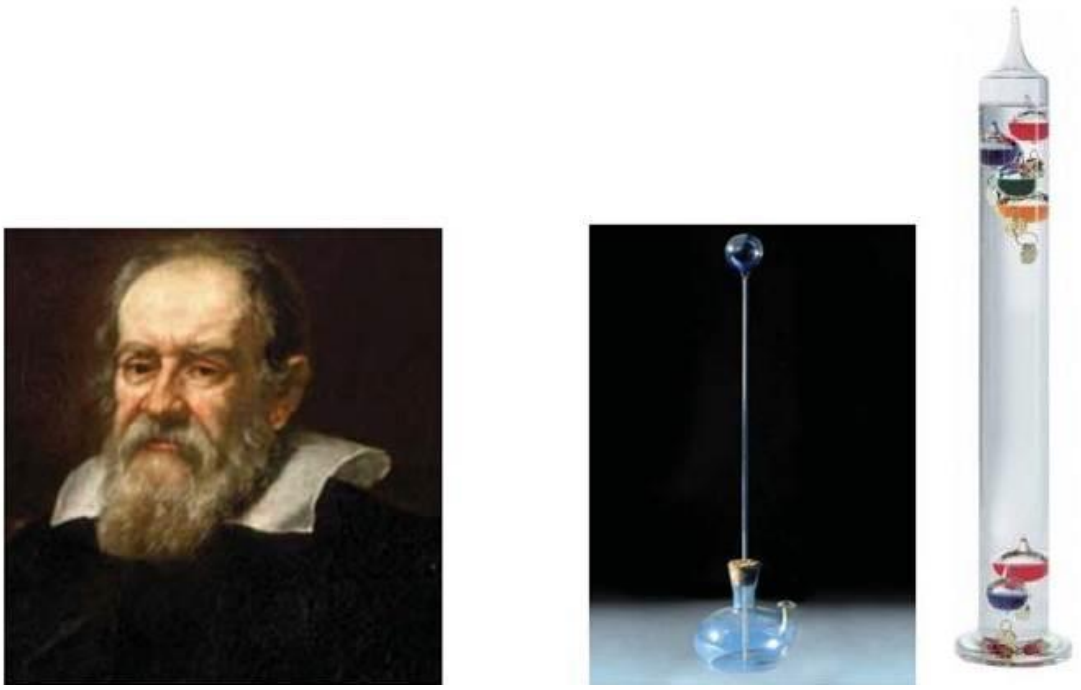


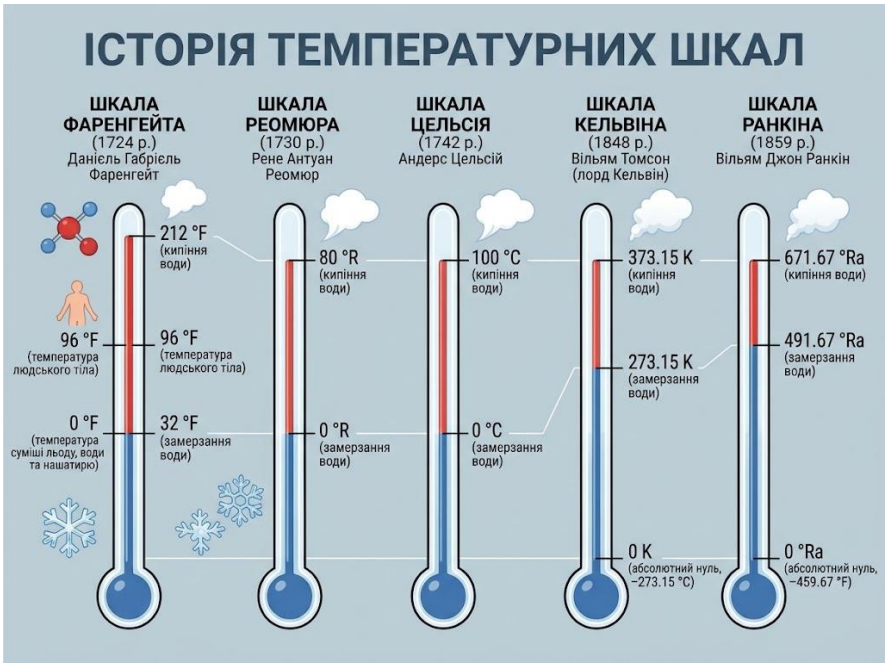
Рис. 3.3.

Велике значення мали праці Фаренгейта, Реомюра і Цельсія. Вони розробили шкали, в яких реперними точками були танення льоду і кипіння води.

Шкала Фаренгейта: $t_{пл} = 32°F$;
$t_к = 212°F$.

Шкала Реомюра: $t_{пл} = 0°R$;
$t_к = 80°R$.

Шкала Цельсія: $t_{пл} = 0°C$;
$t_к = 100°C$.



Ці шкали мали емпіричний (дослідний) характер і їх не можна було брати за еталон. При винайденні теплової машини у 18-19 ст. виникла необхідність науково обґрунтованої температурної шкали.

Застосовуючи уяву про теплову машину, Томсон (Кельвін) 1848р. розробив **абсолютну температурну шкалу**, яка була позбавлена недоліків емпіричних шкал:

1) не залежала від властивостей термометричних речовин (абсолютна);

2) заснована на законах термодинаміки (термодинамічна).

В термодинамічній температурній шкалі, або абсолютній, в якості однієї із реперних точок взята температура – абсолютний нуль. $T = T_0 \equiv 0К = -273{,}15°C$

Другою реперною точкою прийнята потрійна точка рівноваги води (в твердій, рідкій і газоподібній фазах).

$$T = 273{,}16К.$$

Одиниця кельвін – це одиниця термодинамічної шкали, яка дорівнює **1/273,16** частині потрійної точки води (до 2018 року).

Точні параметри потрійної точки води:

Температура: 0,01 °C (або точно 273,16 K)

Тиск: 611,657 Па (приблизно 0,006 атм або 4,59 мм рт. ст.)

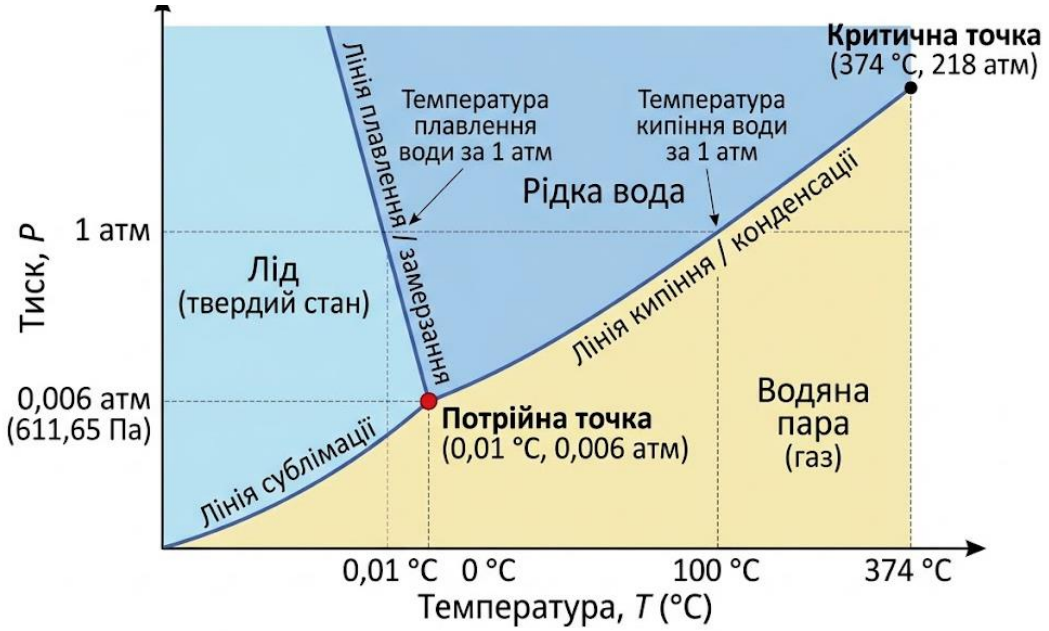


Рис.3.4

Прилади і методи вимірювання температури.

1) <u>рідинні термометри:</u> резервуар з термометричною рідиною, капілярна запаяна трубка, шкала.

Рідина: спирт, ртуть, толуол і т.д.

Межі вимірювання -200 ÷ 1200°С.

Точність: 0,01° (термометр Бекмана).

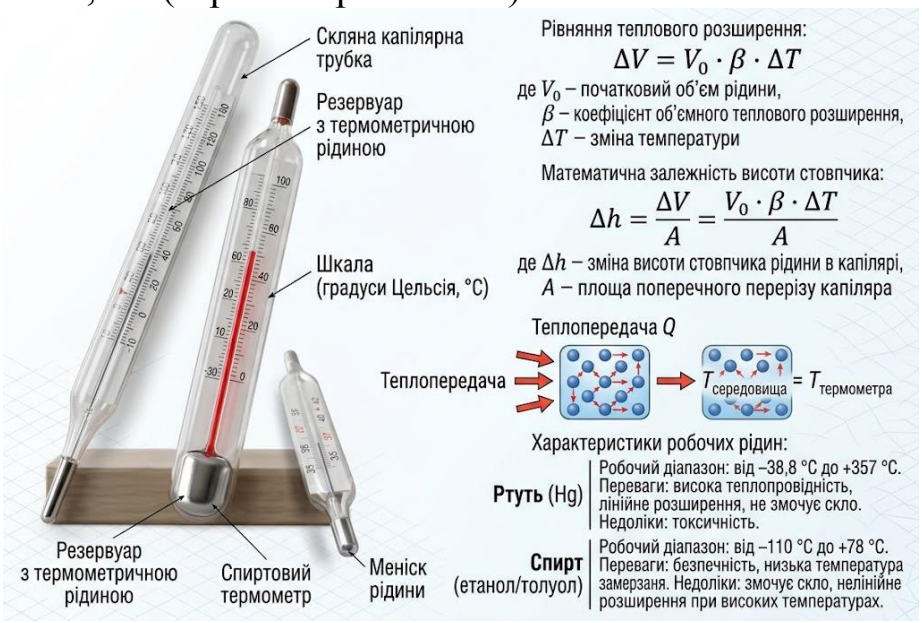


Рис.3.5

2) <u>газові термометри</u> використовуються для точних вимірювань температур – еталонний термометр.

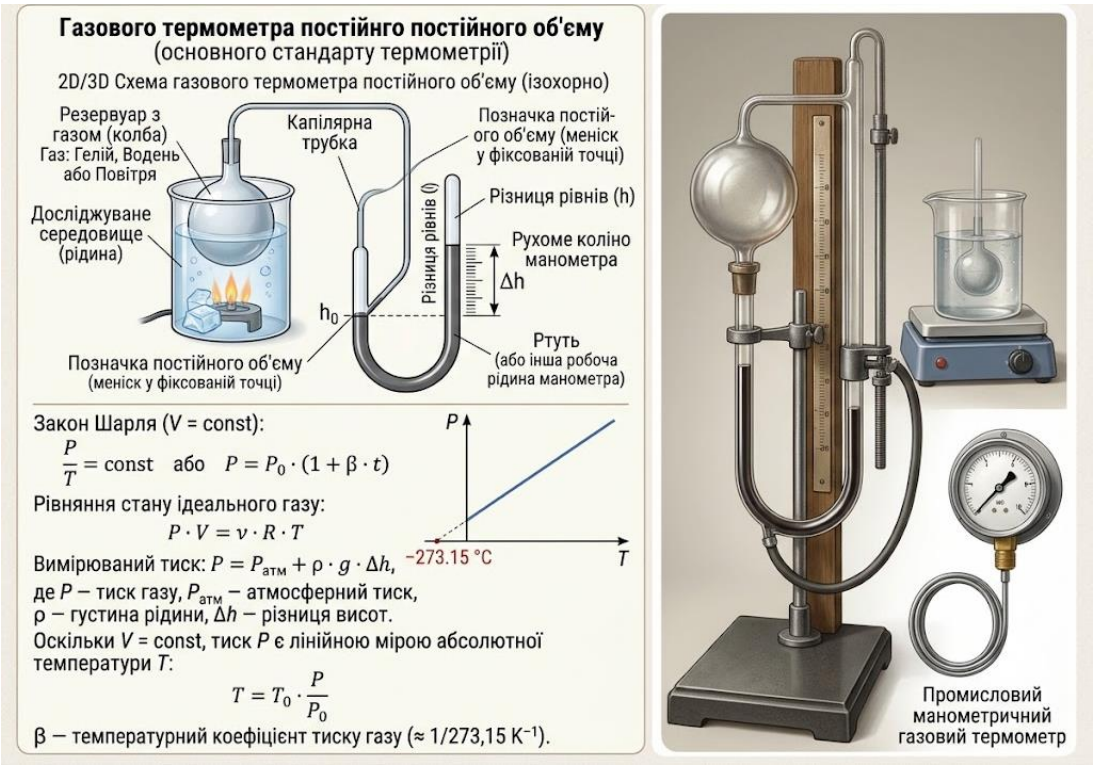


Рис.3.6

3) термометр опору, термістори.

4) термопари, диференціальні термопари

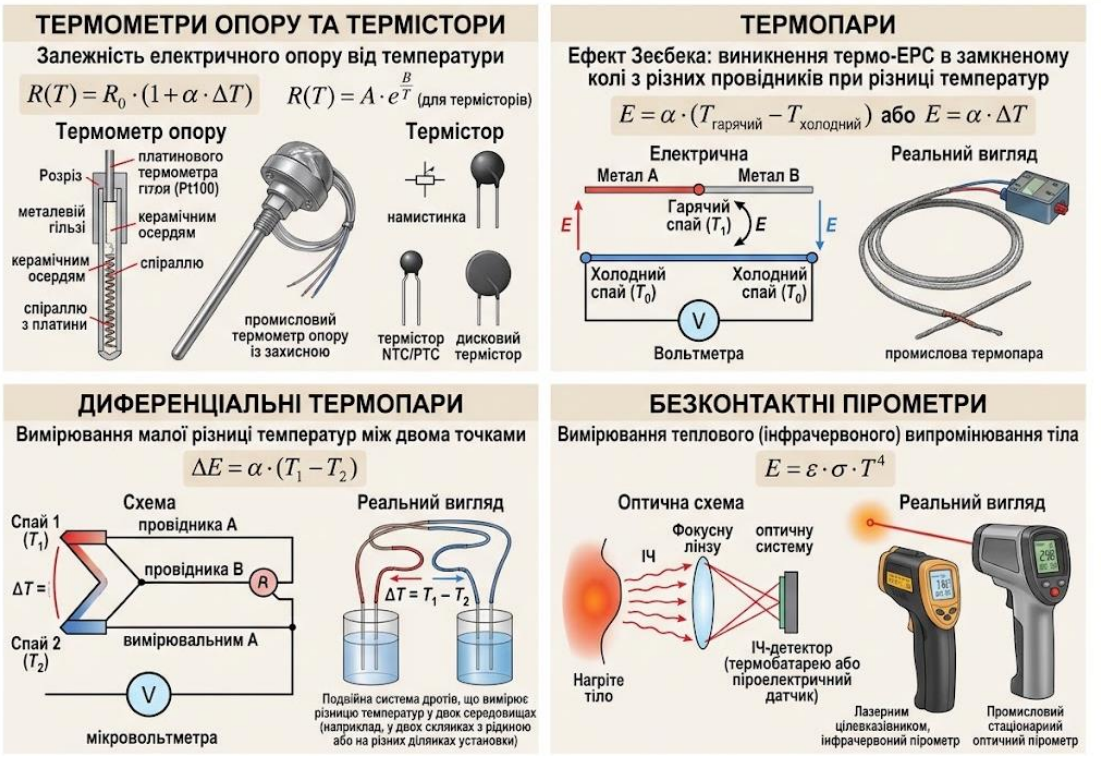


Рис. 3.7

Лекція 4. Основне рівняння МКТ газів та висновки з нього. Рівняння стану ідеального газу. Універсальна газова стала. Закон Авогадро. Газові закони. Закон Дальтона.

Основне рівняння МКТ газів. Тиск газу.

Основне рівняння МКТ газів було виведено у 1857 році Клаузіусом.

Це рівняння базується на уявленнях про атомістичну будову тіл, а також на застосуванні законів класичної механіки. В даному випадку макроскопічні характеристики газу –V, m, μ, T зв'язуються з мікроскопічними – m_0, N, n, $\overline{E_к} = \frac{m\overline{\vartheta^2}}{2}$.

Виведемо основне рівняння МКТ.

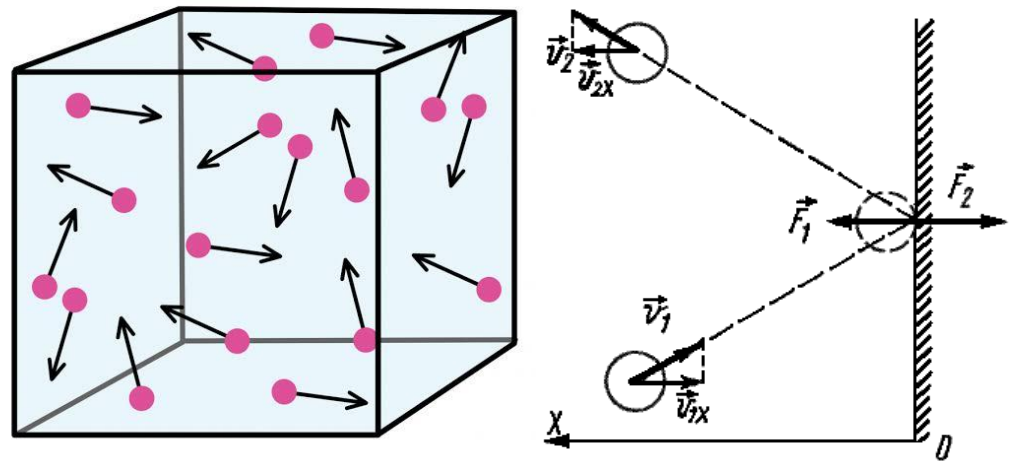


Рис.4.1

Розглянемо посудину в якій міститься N молекул. Модель молекули – кулеподібна, удари в стінку - пружні. Результуючою силою дії всіх молекул є рівність

$$F_x = Nf_x , \qquad (4.1)$$

де f_x - сила дії окремої молекули.

Згідно з 2-м законом Ньютона

$$f_x = \frac{|\Delta k_x|}{\Delta t} = \frac{2m_0\vartheta_x}{\Delta t} , \qquad (4.2)$$

де V_x - швидкість руху молекул; $\Delta t = \frac{2d}{\vartheta_x}$ - час між послідовними зіткненнями.

Тоді: p знайдемо за формулою

$$P = \frac{F_x}{S} = \frac{N}{S} \cdot \frac{2m_0\vartheta_x}{\frac{2d}{\vartheta_x}} = \frac{N}{V} \cdot (m_0\vartheta_x^2) \qquad (4.3)$$

де $\frac{N}{V} = n$ - концентрація молекул.

Оскільки рух хаотичний, то

$$\vartheta_x^2 = \frac{1}{3}\overline{\vartheta^2}$$

Звідси:

$$p = \frac{1}{3} n_0 m \overline{\vartheta^2} \qquad \text{- рівняння Клаузіуса} \qquad (4.4)$$

Це і є основне рівняння МКТ газів.

Таким чином, тиск газу є статистична величина, яка має усереднений макроскопічний характер. Він може бути знайдений через m , n_0 і $\overline{\vartheta^2}$.

Одиниці вимірювання тиску:

1 атм. = 760 мм.рт.ст. = 101325 Па

1 атм. =$9{,}8 \cdot 10^4$ Па

1 мм.рт.ст. = 133 Па

Висновки з основного рівняння МКТ

1. Помножимо на V_0 (об'єм одного моля)

$PV_0 = \frac{1}{3} n_0 m\bar{v}^2 V_0$, де $n_0 V_0 = N_A$

Тоді $pV_0 = \frac{2}{3} N_A \frac{m\bar{v}^2}{2} = RT$

Так як $\overline{W} = \frac{m\bar{v}^2}{2}$ - середня кінетична енергія поступального руху молекул, то

$\frac{2}{3}\overline{W}N_A = RT$, звідси

$\overline{W} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T$; $k = \frac{R}{N_A}$

або $\overline{W} = \frac{3}{2}kT$

$p = \frac{2}{3} n\overline{W}$

На основі зв'язку між W і T дається визначення абсолютної температури, яка являється мірою середньої кінетичної енергії поступального руху молекул, а також фізичний зміст сталої

Больцмана, яка виражає співвідношення між одиницями енергії і термодинамічної температури.

2. $p = \frac{1}{3} n_0 m\bar{v}^2 = \frac{2}{3} n_0 \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{2}{3} n_0 \frac{3}{2} kT$

Звідки $p = nkT$ - зв'язок між р і Т

Як наслідок з нього можна знайти всі дослідні закони і закон Дальтона.

3. $p = \frac{1}{3} n_0 m\bar{v}^2 = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$

$p = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$ - зв'язок між р і ρ

4. Знаходимо середню квадратичну швидкість молекул

$\bar{W} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} kT$

Звідки

$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$

або так як $\frac{k}{m_0} = \frac{R}{\mu}$, то $\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

При одержанні рівняння $\bar{W} = \frac{3}{2} kT$ було враховано лише поступальні ступені вільності. Якщо врахувати обертальні та коливальні ступені вільності, то вираз для середньої кінетичної енергії молекули набуде вигляду $\bar{W} = \frac{i}{2} kT$

де і - загальне число ступеней вільності.

Ступені вільності – це кількість незалежних координат, за допомогою яких визначається положення тіла в просторі.

Газові закони.

У XVII – XIX ст. були встановлені закони ідеального газу. Як відомо, в молекулярній фізиці газ описується параметрами: тиском Р, об'ємом V і температурою Т. Спочатку були досліджені найпростіші процеси, коли один з параметрів вважався сталим. Такі процеси набули назви ізопроцесів.

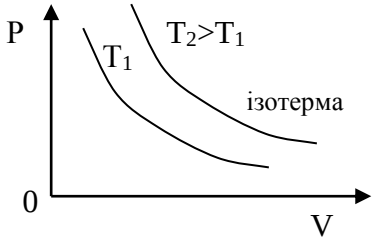
Закони ідеального газу виведені для незмінної маси газу.

І. Закон Бойля - Маріотта – ізотермічний процес.

Для даної маси газу при постійній температурі добуток тиску на об'єм є величина стала.

m = const і T = const

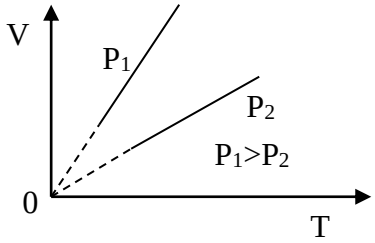
$$pV = const \qquad (4.5)$$



II. Закон Гей - Люссака – ізобарний процес

Для даної маси газу при постійному тиску відношення об’єму до абсолютної температури є величина стала.

m = const; p = const; V/T = const



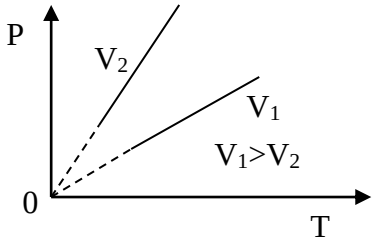
або $V_t = V_0 (1+\beta t)$;

$$\beta = \frac{V_t - V_0}{V_0 t} \qquad (4.6)$$

III. **<u>Закон Шарля</u>** – ізохорний процес

m = const ; V = const; p/T = const або $p_t = p_0 (1+\alpha t)$

$$\alpha = \frac{P_t - P_0}{P_0 t} \qquad (4.7)$$



В 1834 році Клапейрон встановив об'єднаний газовий закон.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \ldots = \frac{P_nV_n}{T_n} \qquad (4.8)$$

або

$$\frac{PV}{T} = C \qquad (4.9)$$

Якщо розглянути початковий стан газу за нормальних умов, то

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = R = 8{,}31 \text{ Дж/моль*К}$$

$P_1 = 1{,}013*10^5$ Па, $V_1 = 22{,}41$ л/моль, $T_1 = 273$К.

Для одного моля будь–якого газу це відношення буде

$$pV_0=RT, \qquad (4.10)$$

де R=8,31 Дж/моль*К – універсальна газова стала.

Рівняння (4.10) називають рівнянням стану ідеального газу.

В загальному вигляді для будь-якої маси газу воно запишеться.

$$PV = \upsilon RT, \ \upsilon = m/\mu \qquad (4.11)$$

υ - кількість молей. Це є рівняння Менделєєва-Клапейрона і воно має узагальнюючий характер, так як з нього можна отримати всі газові закони.

Закон Авогадро

В рівних об'ємах при однакових тисках і температурі знаходиться однакове число молекул будь-якого газу.

Покажемо що закон Авогадро можна вивести як наслідок з рівняння стану ідеального газу.

Запишемо його для двох газів

$p_1V_1 = \upsilon_1RT_1$

$p_2V_2 = \upsilon_2RT_2$

Так як $p_1 = p_2$, а $V_1 = V_2$, то

$p_1V_1 = p_2V_2$

$\upsilon_1RT_1 = \upsilon_2R_2T_2$Але $T_1 = T_2$, тому $\upsilon_1 = \upsilon_2$ (4.12)

Тобто число молей першого газу рівне числу молей другого. Але якщо однакові числа молей, то і однакове число молекул (N_A= 6,02*10 ^{23} моль$^{-1}$). Таким чином ми одержали закон Авогадро.

Закон Дальтона .

Запишемо

$p = n_0kT$

Для суміші газів загальне число молекул буде рівне

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

Тоді запишемо $p = nkT = (n_1 + n_2 + n_3 +\ldots)kT$

або $p = nkT = n_1kT + n_2kT + n_3kT +...$

Але $p_1 = n_1kT$; $p_2 = n_2kT$; $p_3 = n_3kT$.

Тому $p = p_1 + p_2 + p_3 +\ldots$ - закон Дальтона (4.13)

Тиск суміші ідеальних газів рівний сумі парціальних тисків газів, що входять в суміш.

Лекція 5. Швидкості газових молекул та їх вимірювання. Дослід Штерна. Імовірність. Додавання і множення імовірностей. Поняття про статистичний розподіл. Функція розподілу.

Явища молекулярної фізики визначаються у великій мірі швидкостями руху молекул. Зважаючи на це, знаходження швидкостей молекул має як теоретичне так і практичне значення. Швидкості газових молекул внаслідок їхнього хаотичного руху відрізняються як за величиною так і за напрямом. В молекулярно-кінетичній теорії газів користуються поняттями середньої, середньої квадратичної та найбільш імовірної швидкостей.

Середня арифметична швидкість визначається рівнянням:

$$\overline{\vartheta} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\vartheta_i \,. \qquad (5.1)$$

Середня квадратична швидкість визначається рівнянням:

$$\overline{\vartheta_{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \,. \qquad (5.2)$$

Великий інтерес становить безпосереднє експериментальне визначення швидкостей газових молекул. Такі результати стають прямим підтвердженням положень молекулярно-кінетичної теорії.

Перші дослідження провів німецький фізик-експериментатор О. Штерн (1888 - 1969) у 1920 році.

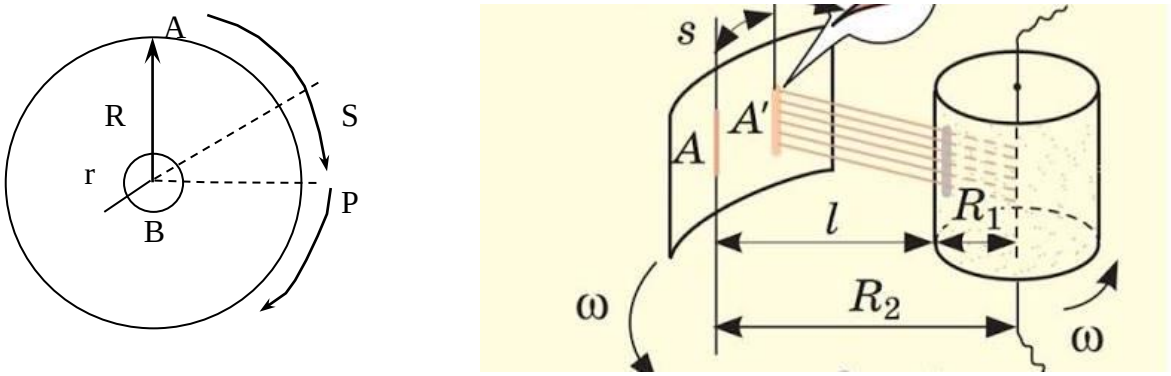


Рис. 5.1

Схема досліду: По осі системи з двох коаксіальних циліндрів натягнута посріблена платинова дротина, що нагрівається електричним струмом із її поверхні випаровуються атоми срібла. Швидкість атомів випаровування відповідає температурі дротини. В середині приладу створюють вакуум, щоб не відхилялись атоми при зіткненні з повітрям (133,3 $*10^{-5}$ Па). У внутрішньому циліндрі В в поздовжньому напрямі зроблено (отвір) щілину, через яку пучок атомів срібла вилітає у напрямі до зовнішнього циліндра А радіуса R,

на якому залишає слід у вигляді смуги атомів. На першій стадії установка перебуває у стані спокою. На другій стадії циліндри приводились в досить швидке обертання з частотою 41,7 $с^{-1}$. Тоді срібна пляма на зовнішньому циліндрі зміститься. Справді, поки частинки срібла летять від джерела О до зовнішнього циліндра А в напрямі ОР, точка Р зміститься на деяку відстань S, тобто

$$S = \omega Rt \qquad (5.3)$$

Час, протягом якого частинки пролітають у зазорі між циліндрами, становитиме

$$t = \frac{R-r}{\bar{v}} \text{ звідки } t = \frac{S}{\omega R} \qquad (5.4)$$

$$\text{Звідси } \bar{v} = \frac{\omega(R-r)R}{S} \qquad (5.5)$$

Отже, вимірявши зміщення плями S та швидкість обертання приладу ω, можна визначити швидкість атомів ν. Вона приблизно описувалась виразом $\left(3{,}5\frac{kT}{m_0}\right)^{\frac{1}{2}}$, що узгоджується з середньою швидкістю молекул, яка визначається за формулою $\bar{\vartheta} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$.

У дослідах Штерна шар атомів срібла у випадку нерухомих циліндрів був однакової товщини, а ширина шару визначалась товщиною щілини. У випадку рухомих циліндрів шар був розмитим, з максимумом у середній частині. Більш швидкі атоми досягали прозорої пластинки швидше і осідали в центрі, а повільніші – пізніше і осідали в кінці цієї смуги. Наявність максимуму шару атомів срібла свідчила про те, що найбільше атомів мають швидкість, яку називають найбільш імовірною швидкістю.

Крім дослідів Штерна були проведені більш досконалі досліди, які дозволили точно визначити розподіл газових молекул за швидкостями (розподіл Максвелла).

Імовірність. Додавання і множення імовірностей. Поняття про статистичний розподіл. Функція розподілу.

Статистичні закономірності ґрунтуються на уяві про імовірність. Імовірність – ці відношення числа сприятливих подій n_i до загальної кількості подій:

$$\omega = \lim_{N\to\infty} \frac{n_i}{N} \qquad (5.6)$$

В статистичній фізиці важливе значення має поняття функції розподілу, яка є сукупністю всіх значень імовірності для випадкової величини.

$$d\omega = f(x)dx \qquad (5.7)$$

де $d\omega$ - імовірність, $f(x)$- густина імовірності або функція розподілу.

Лекція 6. Розподіл молекул за швидкостями. (розподіл Максвелла). Графічне представлення розподілу Максвелла. Розподіл Максвела за абсолютними і відносними швидкостями.

Розподіл Максвела (розподіл молекул за швидкостями) і наслідки з нього.

Важливе місце в розвитку фізики другої половини XIX ст. належить англійському фізику Джеймсу Клерку Максвеллу (1831 – 1879). Максвелл вперше в історії фізики використовує поняття про імовірність і розробляє новий метод дослідження. Він відкриває новий тип закономірностей - статистичний і закладає основи нового потужного методу статистичної фізики. Максвелл поставив задачу: визначити середнє число частинок швидкості яких знаходяться між заданими границями після великої кількості зіткнень між великою кількістю однакових частинок.

Д. К. Максвелл 1859-1860 теоретично, за допомогою методів теорії ймовірностей, розв’язав задачу про розподіл молекул ідеального газу за швидкостями поступального руху. Він встановив закон, що дає змогу визначити, яке число молекул dn із загальної кількості n молекул ідеального газу в одиниці об’єму має при даній температурі швидкості, які лежать в інтервалі від v до v + dv.

Максвелл вважав, що:

1) всі молекули газу однакові;

2) температура в усіх частинах посудини з газом теж однакова;

3) відсутні зовнішні дії на газ.

Виявилось, що кожній температурі газу відповідає певне значення швидкості молекул $v_н$ таке, що швидкість $v_н$ і близькі до неї швидкості має найбільша кількість молекул. Тому $v_н$ називають найбільш ймовірною швидкістю.

Закон розподілу молекул за швидкостями має такий вигляд:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2kT}} dv \qquad (6.1)$$

де m – маса молекули, k і T – стала Больцмана і абсолютна температура. Це є розподіл Максвелла.

Функція

$$F(v) = \frac{dn}{ndv} \qquad (6.2)$$

називається функцією розподілу за швидкостями. Так як загальне число молекул газу n зберігається, то вона задовольняє умові нормування, тобто

$$\int_0^\infty F(v) = 1 \qquad (6.3)$$

F(v) визначає відносне число молекул $\frac{dn}{n}$, швидкості яких лежать в одиничному інтервалі швидкостей в околі швидкості v.

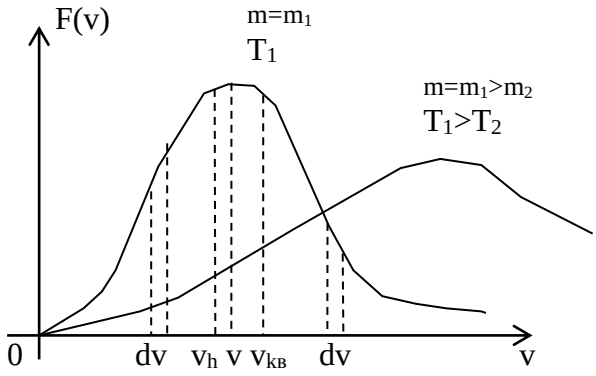


Рис. 6.1.

Графік функції F(v) асиметричний (див. рис.6.1). З підвищенням температури або зменшенням маси молекули, максимум розподілу зміщується в напрямку більших швидкостей (рис.6.1). Крива при цьому стає плоскою.

Проаналізуємо закон Максвелла.

Функція розподілу F(v) = 0 при v = 0 і прямує до нуля при $v \to \infty$. Це означає, що в газі немає нерухомих молекул, а також свідчить про те, що ймовірність наявності молекул з $v \to \infty$ близька до нуля. Функція F(v) має максимум при швидкості $v_н$, яку можна визначити із формули (6.1). Для цього дослідимо її на максимум:

$$\left[\frac{dn}{n}\left(e^{\frac{-mv^2}{2kT}} v^2\right)\right]_{v=v_i} = 0 \qquad (6.4)$$

Розв’язок має вигляд

$$v_н = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \bar{v}_{кв}\sqrt{\frac{2}{3}} \qquad (6.5)$$

Таким чином найбільш ймовірна швидкість молекул залежить тільки від температури газу і його молекулярної маси.

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

Закон Максвелла дає змогу обчислити $\bar{v}$ і $\bar{v}_{кв}$. Згідно з означенням

$$\bar{v} = \frac{\sum vi}{n}, \text{ або } \bar{v} = \frac{1}{n}\int_0^\infty v^2 dn \tag{6.6}$$

Проінтегрувавши (6.6), дістаємо

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = v_í\sqrt{\frac{4}{\pi}} = \frac{2v_í}{\sqrt{\pi}} \tag{6.7}$$

Аналогічно

$$\bar{v}_{кв} = \frac{1}{n}\int_0^\infty v^2 dn,$$

$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = v_н\sqrt{\frac{3}{2}} \tag{6.8}$$

Ми бачимо, що виконується нерівність

$$\bar{v}_{кв} > \bar{v} > \bar{v}_н \tag{6.9}$$

так як $\bar{v}_{кв} : \bar{v} : \bar{v}_н \approx 1{,}2 : 1{,}1 : 1$

Із графіка кривої розподілу можна знайти число молекул, швидкості яких лежать в інтервалі v – v + dv. Це число рівне площі заштрихованої криволінійної трапеції з основою dv і висотою F(v).

Як видно із рівняння (6.1) функція F(v) залежить від природи газу і температури. Тому, ввівши до розгляду відносну швидкість , дістанемо універсальне рівняння, яке не залежить від природи газу і температури:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du \tag{6.10}$$

Остання рівність є розподілом Максвела за відносними швидкостями.

Зауважимо, що розподіл Максвела, встановлений для випадку газових молекул має важливе узагальнююче значення і може бути поширений на випадок хаотичного руху електронів, нейтронів. За допомогою закону Максвелла пояснюється випаровування рідини.

Лекція 7. Барометрична формула. Розподіл частинок за висотою в полі тяжіння. Розподіл Больцмана.

Барометрична формула.

Вперше відкриття атмосферного тиску було здійснено у 1643 році Торрічеллі. Але це відкриття набуло визнання лише через деякий

час. Одним з проміжних етапів було відкриття залежності атмосферного тиску від висоти. Цю ідея вперше висловив у 1647 році французький фізик і математик Блез Паскаль. Вперше барометричну формулу було одержано у 1821 році Лапласом.

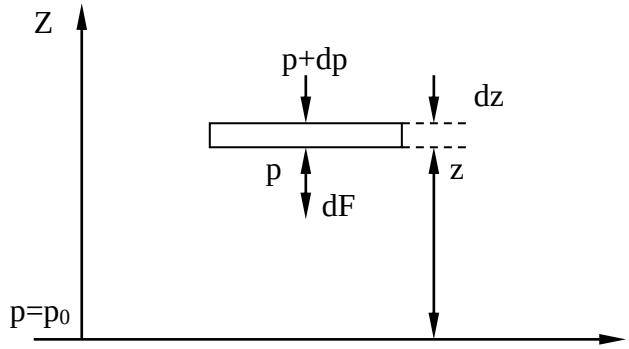


Рис.7.1

Для виведення барометричної формули розглянемо вертикальний стовп повітря.

При виведенні формули Лапласа використаємо деякі спрощення:

1) прискорення вільного падіння вважати постійним, так як атмосферний тиск на висоті 100 – 200 км дуже малий, яка є малою порівняно з $R_з \approx 6370$ км.

2) температуру вважати постійною, так як з висотою відбувається її незначне зменшення (на декілька десятків градусів)

3) газ вважати ідеальним з невеликою різницею молярних мас основних компонентів повітря N_2 (μ=28 г/моль) і O_2 (μ=32 г/моль)

Якщо на висоті h=z від умовного горизонтального рівня z=0 тиск газу дорівнює p, то із збільшенням висоти на dz тиск газу зменшиться на dp, причому

$$dp = -\rho g dz \qquad (7.1)$$

Це випливає із формули Паскаля $p = \rho g h$ (гідростатичного тиску).

Згідно з рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$\rho = \frac{P\mu}{RT} \qquad (7.2)$$

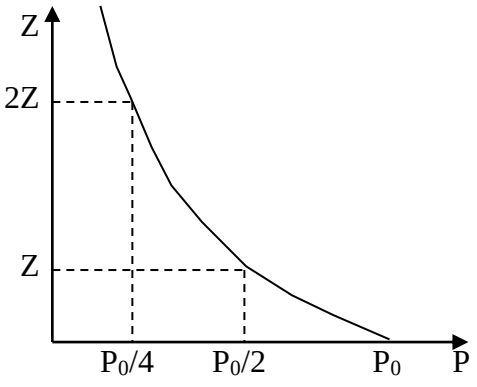


Рис.7.2

Тоді $$dp = -\frac{P\mu}{RT} g dz \qquad (7.3)$$

або

$$\frac{dp}{p} = -\frac{g\mu}{RT} dz \qquad (7.4)$$

Інтегруючи по висоті від z_0 до z, дістанемо

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{g\mu}{RT}(z - z_0) \qquad (7.5)$$

або

$$p_z = -p_0 e^{\frac{-g\mu}{RT}(z-z_0)} \qquad (7.6)$$

Остання рівність є барометричною формулою. Вона досить точно справджується на невеликих висотах.

Барометричну формулу використовують для визначення висоти. Барометри-висотоміри (альтиметри) використовують в літальних апаратах для визначення висоти.

З барометричної формули неважко вивести закон розподілу молекул газу за висотою в полі тяжіння.

Розподіл Больцмана.

Максвелл розглянув розподіл швидкостей при умові T=const і відсутності зовнішніх силових полів. Австрійський фізик Больцман врахував дію силового поля тяжіння. Внаслідок дії двох факторів: хаотичний рух, сила тяжіння молекули розподіляються за певним законом – розподіл Больцмана. Якби не існувало сили тяжіння або вона була дуже мала, як на Місяці, то Земля втратила б свою атмосферу. Якщо був би відсутній тепловий рух, то всі молекули повітря були б притягнуті Землею і вкрили її шаром. Внаслідок того, що одночасно діють обидва фактори молекули атмосфери розподіляються з висотою згідно закону Больцмана.

Скориставшись барометричною формулою отримаємо розподіл молекул з висотою.

Тиск газу зв'язаний з концентрацією його молекул співвідношенням

$$P=nkT \tag{7.7}$$

При T=const, маємо:

$$\frac{p_z}{p_0}=\frac{z}{z_0} \tag{7.8}$$

Тоді можна записати:

$$n_z= n_0 e^{\frac{-g\mu}{RT}(z-z_0)}$$

або

$$n_t= n_0 e^{\frac{-\Delta W_n}{kT}} \tag{7.9}$$

$$n_h= n_0 e^{\frac{-g\mu h}{RT}}$$

або

$$n_h= n_0 e^{\frac{-gmh}{kT}} \tag{7.10}$$

Вирази (7.9) і (7.10) є розподілом Больцмана.

Л. Больцман показав, що на відміну від барометричної формули закон розподілу є універсальним. Він справедливий для частинок, що перебувають у довільному потенціальному силовому полі зовнішніх сил.

З розподілу випливає, що $n_z \to n_0$ при $T \to \infty$, тобто, підвищення температури викликає вирівнювання концентрації газу в усьому наданому йому об'ємі. При $T \to 0$ К $n_z \to 0$, тобто всі молекули під дією сили тяжіння опускатимуться на дно. Наша атмосфера існує тільки внаслідок теплового руху частинок повітря.

Цей закон не залежить від розподілу швидкостей молекул. Але в реальних системах одночасно мають місце закон Максвелла і закон Больцмана.

Лекція 8. Розподіл Максвелла – Больцмана. Експериментальне визначення числа Авогадро та його значення для доведення реальності атомів та молекул. Поняття про флуктуації.

Розгляд відокремлено розподілу Максвела (це розподіл молекул за швидкостями), розподілу Больцмана (розподіл молекул за висотою) має штучний характер тому, що в дійсності ці розподіли проявляються одночасно адже неможливо подолати силу тяжіння. Тому доцільно розглянути узагальнений закон Максвелла-Больцмана.

Для нашого випадку цікаво розглянути ще один випадок розподілу Максвела за проекціями швидкостей.

Зауважимо, що в кожній точці руху буде створюватися простір швидкостей (вектор швидкостей dv), тому закон розподілу Максвелла можна записати у вигляді

$$\mathrm{dn} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\bar{v}^2}{2kT}\right) dxdydz \qquad (8.1)$$

Закони Максвелла і Больцмана можна записати в одне співвідношення, яке називається розподілом або законом Максвелла – Больцмана.

$$\mathrm{dn} = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{W_n + \frac{m\bar{v}^2}{2}}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z dxdydz \qquad (8.2)$$

або

$$dn = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z dx dy dz \qquad (8.3)$$

де dn - число молекул газу, компоненти швидкості яких (тобто проекції вектора швидкості v на осі координат x,y,z) лежать в межах від v_x,v_y,v_z до v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z, а координати – від x,y,z до x+dx, y+dy, z+dz . W – повна енергія.

Експериментальне визначення числа Авогадро.

Визначення числа Авогадро на основі уявлень молекулярно-кінетичної теорії мало велике науково-світоглядне значення. Воно було першим непрямим доказом реальності атомів і молекул.

Використавши розподіл Больцмана

$$n_z = n_0 \exp\left(-\frac{gN_A m}{RT}\right)(z - z_0) \qquad (8.4)$$

можна одержати вираз для експериментального визначення найважливішої константи молекулярної фізики – числа Авогадро:

$$N_A = \frac{RT}{mg(z - z_0)} \ln\frac{n_0}{n_z} \qquad (8.5)$$

У 1906 р. Фр. Ж. Перрен досліджував розподіл за висотою посудини найдрібніших частинок емульсії смоли гумігуту у воді(спирті). Зерна мали форму кульок (0,3 мкм) і їх було видно в мікроскоп. Перрен виконував фотознімки для кожного з перерізів і побачив, що при збільшенні відстані h від дна посудини в арифметичній прогресії концентрація n_h спадає в геометричній прогресії, тобто

$$n_z = n_0 e^{-\alpha h} \qquad (8.6)$$

α - коефіцієнт обернено пропорційний температурі T. Ця формула аналогічна барометричній формулі. Тому броунівські частинки, зазнаючи численних ударів молекул рідини, в якій вони рухаються, поводяться подібно до молекул досить важкого ідеального газу. Перрен припустив, що маса m такої важкої молекули має дорівнювати уявній масі броунівської частинки, тобто різниці між масами частинки і виштовхувальної нею рідини. Для сферичної частинки з радіусом r маємо:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_1) \qquad (8.7)$$

де ρ- густина гумігуту, ρ_1 - густина рідини.

Підставляючи це значення у формулу (8.5) Перрен дістав вираз для числа Авогадро (h_0=0):

$$N_A = \frac{3RT}{4\pi r^3(\rho - \rho_1)gh} \ln\frac{n_0}{n_h} \qquad (8.8)$$

У дослідах Перрена значення числа Авогадро діставали рівним $6{,}8*10^{23}\,моль^{-1}$

Сучасними більш точними методами знайдено значення $N_A = 6{,}023*10^{23}\,моль^{-1}$

Поняття про флуктуації.

Флуктуація – це відхилення будь-якої фізичної величини від її середнього значення, яке вона набуває в стані термодинамічної рівноваги. Ці відхилення мають випадковий характер. Розглядають різні випадки флуктуацій концентрацій, тиску, температури.

Теорія флуктуацій мала виключне значення для доказу реальності атомів і молекул, для пояснення окремих фізичних явищ (блакитний колір неба).

Користуючись законами теорії ймовірності М. Смолуховський знайшов, що абсолютну величину відносної флуктуації при досить великій кількості частинок n в даному об’ємі можна визначити за формулою

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\pi} * \frac{1}{n}} \qquad (8.9)$$

з якої видно, що величина флуктуації тим менша, чим більше частинок в даному об’ємі.

Флуктуаціями прийнято, в загальному розумінні, називати випадкові, невпорядковані відхилення будь-якої величини від середнього значення, яке ця величина набуває в стані термодинамічної рівноваги.

Розглядають флуктуації різних фізичних величин: енергії, тиску, температури, ентропії, об’єму, кількість частинок у виділеному об’ємі тощо.

Уява про флуктуації визначає межу чутливості ваги, гальванометра, величину "флуктуаційного фону" при радіоприйомі тощо.

За допомогою поняття флуктуації пояснюють цілий ряд явищ, до яких відносять броунівський рух, критичну опалесценцію, розсіяння світла в однорідних рідинах і газах (блакитний колір неба), а також механізм виникнення нової фази в перенасичених розчинах і парах.

Теорія флуктуацій відіграла видатну роль у розвитку статистичної фізики, в обґрунтуванні реальності атомів і молекул, вона знайшла застосування в синергетиці, космології тощо.

Для надання наочності уявленню про флуктуації розглянемо наступний приклад.

Виділимо із об'єму V, в якому міститься N молекул, невеликий об'єм v. Тоді в цьому виділеному об'ємі v повинно знаходитись середнє число молекул $\bar{n}$

$$\bar{n} = \frac{N}{V} \cdot v. \tag{8.10}$$

Зрозуміло, що внаслідок молекулярно-теплового руху в об'ємі v буде увесь час змінюватись реальна кількість молекул(збільшуватись, або зменшуватись), тобто внаслідок флуктуацій.

Основа загальної теорії флуктуацій були закладені на початку XX ст. американським фізиком Гіббсом (1839 – 1903), а також польським фізиком М. Смолуховським(1872–1917) і українським фізиком М.М.Пироговим(1843–1891). Експериментально теорію броунівського руху і флуктуацій обґрунтував шведський фізик Т. Сведберг (1884 – 1971).

Розглянемо деякі характеристики флуктуаційних явищ. Нехай будь-яка фізична величина приймає миттєве значення A(x). Тоді $\bar{A}$ - будемо вважати середнім значенням цієї величини. $(A-\bar{A})$ – це відхилення від середнього значення, а $(\overline{A-\bar{A}})$=0 – середнє значення відхилення від середнього значення. $(\overline{A-\bar{A}})^2 \neq 0$ – квадрат середнього значення відхилення від середнього значення. Ця величина може бути мірою відхилення від середнього значення. В статистичній фізиці цю величину називають дисперсією.

$\delta = \sqrt{\overline{(A-\bar{A})^2}}$ - називають флуктуацією.

Наочно уява про флуктуації та умови коли з ними потрібно рахуватись можна показати на прикладі відносної флуктуації

$$k = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta A)^2}}}{\bar{A}} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{8.11}$$

де N – число частинок.

Розглянемо на прикладах, як за допомогою відносної флуктуації k можливо робити оцінку ролі флуктуацій. В 1 $см^3$ газу при нормальних умовах знаходиться $N=3\cdot10^{19}$ молекул. Визначимо відносну флуктуацію для цього випадку

$$k = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{3\cdot10^{19}}}. \tag{8.12}$$

Обчислення показують, що в цьому випадку відносна флуктуація складає $k=10^{-8}$ %.

Таку величину відхилення кількості частинок газу в 1 см^3 від її середнього не має можливості оцінити на рівні сучасних досягнень вимірювальної техніки. В цьому випадку можливо з великою точністю використовувати середнє значення фізичної величини.

Розглянемо другий приклад. Нехай об'єм газу дорівнює 1 мкм^3. В цьому випадку в ньому буде знаходитись $N=3\cdot10^7$ частинок газу.

$$k=\frac{1}{\sqrt{N}}=\frac{1}{\sqrt{3\cdot10^7}}. \qquad (8.13)$$

Обчислення дають, що в цьому випадку ми одержуємо флуктуацію порядку 0,01%. Така величина може бути визначена сучасними вимірювальними установками.

Розглянуті приклади дають чітку уяву про те, коли потрібно враховувати флуктуації, а коли ними можливо нехтувати.

При великій кількості частинок треба користуватись середнім значенням вимірювальної величини. При малих кількостях N потрібно враховувати флуктуації, які будуть відчутні в цих випадках.

Розглянемо приклад. В посудині знаходиться 1 моль газу, який діє на стінки посудини з тиском $\bar{p}$, де $\bar{p}$ - є середнє значення тиску. В дійсності тиск газу буде увесь час відхилятись від цього середнього значення $\bar{p}$. Використаємо уяву про відносну флуктуацію k.

$k=\frac{1}{\sqrt{N}}$ для нашого випадку $N=6{,}02\cdot10^{23}$(число Авогадро)

$$k=\frac{1}{\sqrt{6{,}02\cdot10^{23}}}=10^{-10}\,\%.$$

В цьому випадку відхилення буде дуже незначне і ми використовуємо значення $\bar{p}$ - середнє значення тиску.

Основи термодинаміки

Лекція 9. Завдання і методи теорії теплоти. Термодинамічна система. Рівноважні стани. Параметри стану. Квазістатичні процеси. Внутрішня енергія. Робота і теплота як зміни внутрішньої енергії системи.

Завдання і методи теорії теплоти.

Термодинаміка історично виникла як наука про найкращі умови перетворення тепла в роботу. Початкові основи термодинаміки були закладені в працях С. Карно (1824 р.)

Появі термодинаміки сприяло винайдення парової машини Д. Ватт (Англія, 1784р.).

Термодинаміка вивчає молекулярно-теплову форму руху матерії. Завданням термодинаміки є вивчення різних процесів з точки зору перетворення енергії. В термодинаміці для вивчення різних явищ застосовуються метод термодинамічних функцій (внутрішня енергія U, вільна енергія F, ентальпія I, термодинамічний потенціал Ф) та метод циклу Карно.

$$U=TS-PV$$
$$I=U+PV$$
$$F=U-TS$$
$$Ф=U-TS+PV$$

Термодинаміка набула значного розвитку і поділяється на термодинаміку рівноважних процесів, лінійну термодинаміку нерівноважних процесів, нелінійну термодинаміку нерівноважних процесів.

Термодинамічні методи широко застосовуються для дослідження фізичних процесів різної природи, знаходять застосування в хімії, біології, техніці, біофізиці, тощо.

Основні термодинамічні поняття.

Термодинамічна система. ***Термодинамічна система (ТС)*** складається з тіл, взаємодія яких з середовищем полягає у обміні енергією через роботу та через теплообмін.

ТС – група тіл, тіло або частина тіла, в тому числі і електромагнітне поле, які обмінюються з іншими тілами енергією у вигляді тепла або роботи.

Є такі ***ТС***:

1). Ізольовані – це такі системи, які не обмінюються з оточуючим середовищем ні енергією, ні речовиною. Наприклад, ідеальний сосуд Дюара і його вміст.

2). Закриті – це ТС, які обмінюються з середовищем лише енергією. Наприклад, Земля.

3). Відкриті – які обмінюються з середовищем і масою і енергією. Наприклад, живі істоти.

Середовищем називаються всі тіла, що оточують систему, але до її складу не входять.

У термодинаміці для характеристики стану системи звичайно користуються такими трьома величинами:***P,m,V*** і ***T.*** Ці величини називаються ***параметрами термодинамічної системи***.

Якщо параметри стану термодинамічної системи мають цілком певне значення і з часом не змінюється при незмінних зовнішніх умовах, то така система ***перебуває у стані рівноваги***. Першим уявленням про термодинамічну рівновагу є уява про термічну рівновагу. Це стан термодинамічної системи, у якої всі елементи мають однакову температуру.

Термодинамічна рівновага (ТР) – коли в ТС спостерігається всі види рівноваги

а) термічна;.

б) механічна;

в) хімічна;

г) електродинамічна.

Стан термодинамічної системи, яка знаходиться у термодинамічній рівновазі називається термодинамічним станом. У цей стан термодинамічна система приходить з часом сама по собі. В стані термодинамічної рівноваги термодинамічна система може знаходитись безмежно довго, якщо на неї не діють зовнішні впливи. Це природній стан термодинамічної системи. Уява про термодинамічну систему приводить до поняття температури.

Квазістатичні процеси.

В термодинаміці виникає потреба аналізу різних процесів, які характеризуються зміною термодинамічних параметрів, наприклад, ізотермічний процес P=F(V).

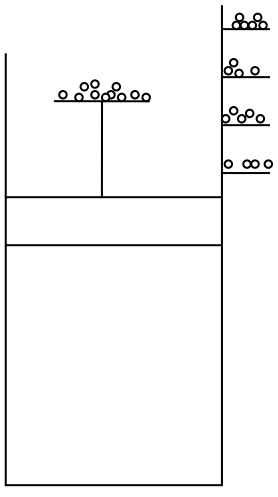


Рис.9.1

В таких випадках приходять до використання уяви про квазістатичні процеси. Термін «квазі» означає немовби. Розглянемо уяву про квазістатичні процеси на прикладі поведінки газу у циліндрі з поршнем. Нехай циліндр на зовнішньому боці має полички на яких знаходяться маленькі частинки речовини. Якщо знімати ці частини і накладати їх на поличку , закріплену на поршні, то поршень буде повільно стискувати газ у поршні. При цьому це буде приводити до зміни тиску

газу, до створення стану термодинамічної рівноваги. Але ці спотворення дуже небезпечні, газ швидко буде релаксувати, тобто повертатись у рівноважний стан. Таким чином повільне, поступове стиснення газу у поршні, якому відповідає зміна тиску і об'єму можна розглянути як велику кількість послідовних станів рівноваги, через які проходить газ і тому такий процес називають квазістатичним (немовби рівноважним). Такі процеси можуть бути описані термодинамічними параметрами, наприклад, P,V, досліджені і представлені на графіку.

Внутрішня енергія, теплота і робота.

В термодинаміці широке застосування набули поняття внутрішньої енергії, теплоти і роботи. Всі ці фізичні величини вимірюються однаковою одиницею – джоулем. В цьому полягає і зовнішня подібність. Разом з тим між цими поняттями існує суттєва фізична відмінність.

Внутрішня енергія

Під внутрішньою енергією розуміють частину повної енергії термодинамічної системи без врахування її механічної енергії. Найбільш простий вигляд внутрішня енергія має у випадку ідеального газу. Внутрішня енергія ідеального газу – це кінетична енергія руху молекул газу.

Разом з тим, внутрішня енергія елементів термодинамічної системи може мати складну структуру, в яку входять:

- кінетична енергія поступального, обертального та коливального руху молекул і атомів речовини;
- енергія міжмолекулярних взаємодій взаємного (притягання і відштовхування молекул);

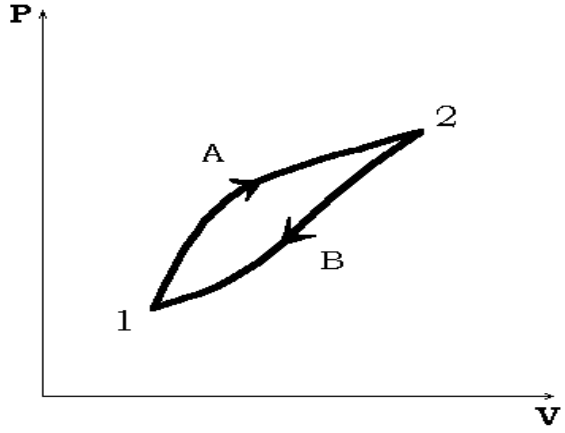


Рис.9.2

- енергія міжатомних внутрішньомолекулярних взаємодій – хімічна енергія;
- енергія електронного збудження;
- внутріядерна (атомна) енергія;
- променистa енергія, яка забезпечує встановлення теплової рівноваги в системі;

- гравітаційна енергія, тобто енергія тяжіння частинок речовини одна до одної.

Внутрішня енергія – є функція стану термодинамічної системи, вона однозначно характеризує її стан, тобто завжди певному стану ТС відповідає певне, одне значення внутрішньої енергії. У зв'язку з цим внутрішня енергія математично – є повний диференціал.

Внутрішня енергія не залежить від форми шляху переходу термодинамічної системи з цього стану в інший.

Як правило, при аналізі термодинамічних процесів розглядають зміну внутрішньої енергії $du=u_2-u_1$,а не її абсолютне значення.

Як уже зазначалось раніше кінетична енергія поступального руху визначається за формулою:

$$W = \frac{i}{2} kT \tag{9.1}$$

Тоді внутрішня енергія для одного моля газу запишеться:

$$U = \frac{i}{2} kTN_A \tag{9.2}$$

Для ν молей:

$$U = \nu \frac{i}{2} RT + U_0 \tag{9.3}$$

Отже, при виконанні системою будь-якого процесу, внаслідок якого вона повертається до початкового стану, повна зміна її внутрішньої енергії дорівнює нулю, тобто:

$$\oint dU \equiv 0 \tag{9.4}$$

що є необхідною і достатньою умовою для того, щоб вираз dU був так званим повним диференціалом. Таким чином:

$$dU = \nu \frac{i}{2} RdT \tag{9.5}$$

де за означенням

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

$$C_\nu = \left(\frac{d^{"}Q}{dT} \right)_\nu$$

$$dV = 0$$

тоді $$C_\nu = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R$$

тоді $$dU = \nu C_\nu dT \tag{9.6}$$

Робота і теплота як зміни внутрішньої енергії системи.

Поняття роботи і теплоти мають деякий спільний зміст – вони є функціями процесів, тобто коли між тілами відбувається певна взаємодія і здійснюється передача енергії. Разом з тим між поняттям роботи і теплоти є суттєві фізичні властивості.

Робота. Про роботу може йти мова, коли розглядається взаємодія не менше двох тіл. У термодинаміці розглядають уяву про макроскопічну роботу і мікроскопічну роботу.

Прикладом макроскопічної роботи є переміщення поршня в циліндрі з газом за рахунок надання кількості тепла газу (в даному випадку відбувається перетворення тепла в механічну роботу). В загальному випадку макроскопічна робота призводить до зміни електричної, внутрішньої енергії тощо. Мікроскопічна робота пов’язана із зміною внутрішньої енергії газу.

В молекулярній фізиці розглядають роботу

$$d^{"}A = p \cdot S \cdot dx = pdV$$

$$\delta A = d^{"} A = pdV \qquad (9.7)$$

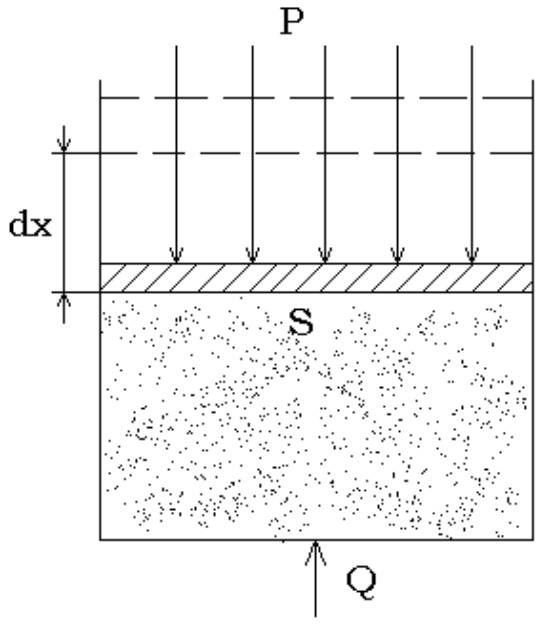


Рис.9.3. Розширений газ виконує роботу проти сил зовнішнього тиску.

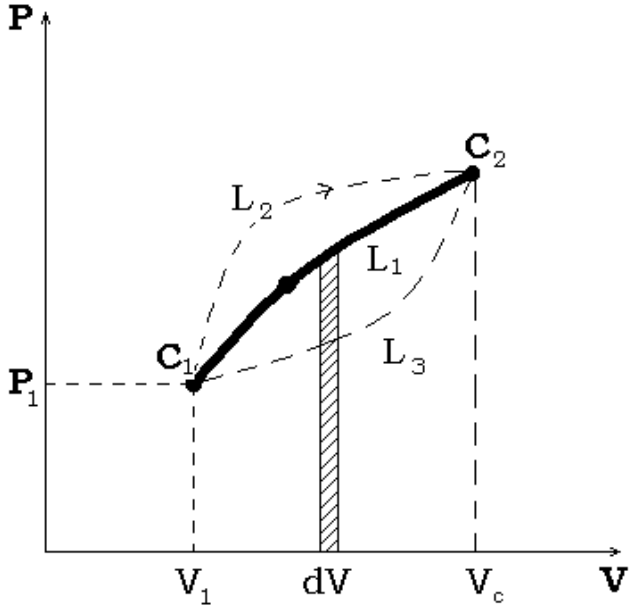


Рис.9.4.

Діаграма (p-V) рис .9.4 дає змогу дати графічну інтерпретацію елементарної роботи δA.

Як бачимо з рисунка, добуток pdV вимірюється площею заштрихованої криволінійної трапеції, а робота розширення газу від стану C_1 до C_2-площею $S\nu_1 c_1 c_2 \nu_2$, яка дорівнює означеному інтегралу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV \qquad (9.8)$$

Таким чином зрозуміло, що величина роботи А залежить не тільки від початкового і кінцевого станів тіла (C_1 і C_2), а й від того, який термодинамічний процес, тобто по якій кривій відбувається зміна стану. Як видно з рис. 9.4.

$$A_{L_2} > A_{L_1} > A_{L_3} \qquad (9.9)$$

по замкненій кривій робота не дорівнює нулю.

А(+) – коли виконується системою

А(-) – над системою.

А – може бути повністю перетворена в тепло і для цього необхідно два тіла.

Теплота. Теплота – є формою передачі енергії. Про теплоту може бути мова лише коли є два тіла з різними температурами і між цими тілами відбувається процес теплообміну. Кількісною мірою цього процесу є кількість тепла dQ. Як тільки температура тіл вирівнюються передача тепла (внутрішньої енергії) припиняється. Теплота – це процес, ніякої теплоти в тілах не має, а є лише внутрішня енергія.

Теплота залежить від форми шляху. Розглянемо це більш докладніше. Нехай у циліндрі знаходиться 1 моль ідеального газу.

Будемо нагрівати газ на 1 К надання газу тепла при сталому об'ємі (поршень не рухається, робота не виконується).

Тоді вся теплота піде на нагрівання газу, на збільшення його внутрішньої енергії, тобто на збільшення швидкості руху молекул газу, а це означає збільшення температури газу.

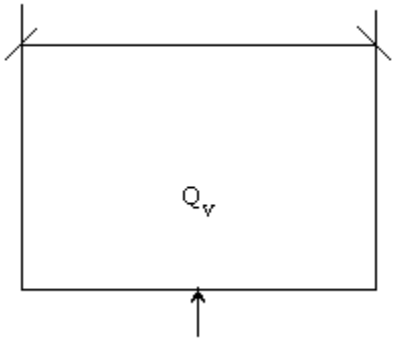


Рис.9.5

Кількість теплоти, що надається 1 молю газу при нагріванні його на 1 К називається молярною теплоємністю. В даному випадку.

$$Q_v=C_v.$$

Розглянемо другий випадок.

Нагрівання 1 моля ідеального газу на 1К при сталому тиску P=const.

В цьому випадку для нагрівання газу на 1 К надається більше тепла $Q_p>Q_v$, так як частина тепла іде на підвищення внутрішньої енергії (а відповідно і температури),а частина тепла іде на виконання роботи по переміщенню поршня. Таким чином теплота залежить від форми шляху. А саме кінцевий результат нагрівання газу на 1 К може бути досягнуто двома шляхами: передачею тепла при сталому об'ємі та при сталому тиску. Так як $Q_v=C_v.$,а $Q_p=C_p$, то $C_p - C_V = A = R$. Вираз $C_p - C_V = R$ є закон Р. Майєра.

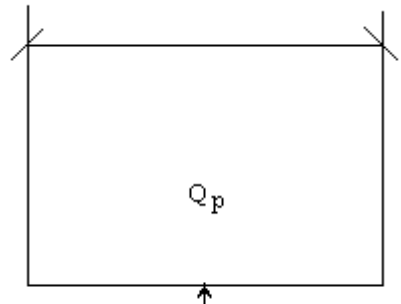


Рис.9.6

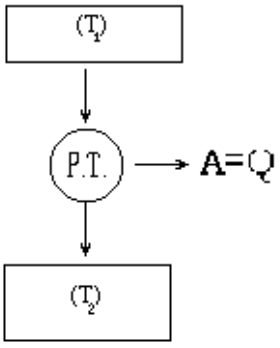


Рис. 9.7

Таким чином теплота є функцією процесу, форма передачі енергії. Характерна відмінність теплоти від роботи полягає в тому, що теплота може лише частково бути переведена роботу і для цього треба три тіла (схема теплової машини). Теплота, яка надається термодинамічній системі вважається додатною, а яка віддається системою – від'ємною. Цікаво

підкреслити, що перший закон термодинаміки встановлює кількісну еквівалентність між роботою і теплотою, а другий закон термодинаміки встановлює відмінність між поняттями теплота і робота. Треба відзначити, що в технічній і науковій літературі застосовують термін «теплова енергія», розуміючи під ним частину внутрішньої енергії. Використання цього терміну визнано методично невдалим, тому що це може привести до розуміння тепла як форми енергії. Така плутанина пояснюється тим, що один і той же термін «теплота» може трактуватись як 1) кількість теплоти; 2) теплова енергія; 3) тепловий рух. Але теплота не є видом енергії. Тому не можна ні в якому разі не можна застосовувати уяву про теплоту як вид енергії, теплота не може знаходитись в тілі, це є форма передачі енергії.

Лекція 10. Перший закон термодинаміки. Застосування закону термодинаміки до ізопроцесів. Рівняння Майєра.

Закон збереження і перетворення енергії.

В другій половині XIX ст. у фізиці було накопичено багато емпіричних відкриттів з різних фізичних явищ. Ці відкриття приводили до важливого висновку, що в природі відбувається неперервне перетворення одних видів рухів в інші у певних кількісних співвідношеннях. Вперше на це звернув увагу німецький лікар Р. Майєр у 1840 р. Було помічено, що механічна робота перетворюється в тепло, а тепло (в тепловій машині) перетворюється в механічну роботу. Струм, який протікає по провіднику виділяє тепло. При нагріванні термопари в колі виникає струм. В хімічному джерелі електричного струму внаслідок хімічних реакцій виникає електричний струм, а при проходженні електричного струму через електроліт відбуваються хімічні реакції.

Таких взаємопов’язаних явищ було встановлено багато. Усім їм відповідала одна властивість взаємоперетворюваності сил, під якою в той час розуміли енергію. На це вперше чітко звернув увагу Р. Майєр.

Важливий внесок в розробку закону збереження і перетворення енергії зробив англійський природодослідник Д. Джоуль. На протязі певного часу він виконав велику кількість експериментів, в яких всебічно обґрунтував закон збереження і перетворення енергії. А саме Джоуль експериментально встановив, що теплота завжди переходить в роботу, робота - в теплоту в певних кількісних співвідношеннях.

Тобто він встановив механічний еквівалент тепла і тепловий еквівалент роботи. Тепловий еквівалент роботи:

$Q=\alpha A$; $\alpha=Q/A$; $\alpha=0{,}239$ калор/джоуль, тобто при використанні 1 калорії тепла отримуємо 1 джоуль роботи.

Механічний еквівалент тепла: $I=1/\alpha$; $I=4{,}187$ джоуль/калор., тобто при виконанні роботи 4,187 Дж отримуємо 1 калорію тепла.

Гирі, що опускались з висоти h, перетворювали свою потенціальну енергію $E_п=mgh$ на механічну роботу обертання лопастей у калориметрі з рідиною, внаслідок чого рідина нагрівалась: $E_п=mgh=A$; $Q=cm\Delta t=A$.

Німецький природодослідник Г. Гельмгольц теоретично глибоко проаналізував дослідження Р. Майора і Д. Джоуля, обгрунтував їх математично і надав їм вигляд строгих фізичних законів, наприклад, закон збереження механічної енергії $E=E_п+E_н=const$.

Таким чином в період 1842-1847 рр. в працях Р. Майєра, Д. Джоуля, Г.Гельмгольца було встановлено закон збереження і перетворення енергії:

Енергія не виникає і не зникає, а перетворюється з одних видів в інші.

Встановлення закону збереження енергії мало виключне значення не тільки фізики, але і для всього природознавства, для розвитку наукового світогляду.

Закон збереження і перетворення енергії є абсолютним законом природи, він з великою точністю виконується як для одного атома, так і для великої їх кількості.

Закон збереження і перетворення енергії має велике методичне значення. Він встановлює незнищенність матерії та її руху. Потрібно відмітити, що закон збереження і перетворення енергії для різних явищ природи набуває різний математичний вигляд.

Перший закон термодинаміки

Закон збереження і перетворення енергії знайшов важливе застосування в термодинаміці. На його основі було розроблено перший закон термодинаміки Р. Клазіусом у 1858р.

$$dQ=du+dA$$

Кількість тепла dQ, яка надається термодинамічній системі іде на збільшення внутрішньої енергії системи du і на виконання роботи dA. Таким чином перший закон термодинаміки – це є закон збереження і перетворення енергії стосовно до теплових процесів.

Застосування першого закону до ізопроцесів.

1). Ізотермічний процес

T=const; dU=0 і $d'Q = d'A$,

тобто **теплота, яка надається системі іде на виконання роботи**

$d'A = pdV$ **;** $p = \frac{RT}{V}$ **;** $d'A = \frac{RT}{V}dV$

тоді $A = \int_{V_1}^{V_2} RT\frac{dV}{V} = RT\ln\frac{V_2}{V_1}$

$$A = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (10.1)$$

або $A = pv\ln\frac{P_1}{P_2}$ (10.2)

оскільки

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

2). Ізобаричний процес p=const

$$d'A = dU + d'A;\ d'A = pdV = \nu RdT \text{ отже } C_p = \frac{d'Q}{dT}$$

$$d'A = \nu RdT$$

$$A = \nu R(T_2 - T_1) \qquad (10.3)$$

$$\nu C_p dT = \nu C_V dT + VRdT$$

$$d'Q = C_p dT$$

звідки $C_p = C_V + R$ (10.4)

Рівняння Майєра.

Теплота йде на збільшення внутрішньої енергії і виконання роботи

3)Ізохорний процес V=const

$d'A = 0$

теплота надається системі і йде на зміну її внутрішньої енергії:

$$d'Q = dU \qquad (10.5)$$

$$d'Q = C_V dT$$

$$U = \frac{m}{\mu}\frac{i}{2}RT + U_0$$

$$dU = \nu \frac{i}{2} RdT \tag{10.6}$$

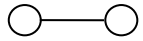
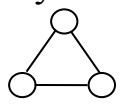
$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R \tag{10.7}$$

Лекція 11. Перший закон термодинаміки. Розподіл енергії молекул за степенями вільності. Теплоємність ідеального газу. Адіабатний процес. Рівняння Пуассона. Політропний процес. Швидкість звуку в газі.

Розподіл енергії молекул за степенями вільності.

Розглянемо розподіл молекул за ступенями вільності. Зауважимо при цьому, що в молекулярній фізиці і термодинаміці розглядають класичну теорію про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності.

Нагадаємо уяву по ступені вільності.

Під ступенями вільності розуміють кількість незалежних координат за допомогою яких визначають положення тіла у просторі. В зв'язку з цим для матеріальної точки число ступенів вільності i=3, тобто трьом координатам x, y, z. Цей випадок відповідає одноатомним молекулам газу, або молекулам ідеального газу. Коли молекула має складну структуру, то треба ще враховувати ступені вільності, які припадають на обертання молекули. Якщо молекула має вигляд  , то в цьому випадку число ступенів вільності буде дорівнювати i=5, три ступені відповідають координатам x, y, z, а дві ступені кутам обертання φ, θ. У випадку більш складної молекули  число ступенів вільності дорівнює i=6. В загальному випадку для молекул ідеального газу енергія поступального руху може мати вигляд

$$W = \frac{i}{2} kT \tag{11.1}$$

Число ступенів вільності для молекул ідеального газу i=3. Тому на одну ступінь вільності припадає енергія

$$W = \frac{3}{2} kT \tag{11.2}$$

Треба зауважити, що надалі у XX ст. було встановлено обмежений характер теореми про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності. Було встановлено більш точний квантовий

принцип розподілу енергії за ступенями вільності, згідно якого на одну ступінь вільності різних видів рухів припадає різна енергія. Визначимо внутрішню енергію ідеального газу, враховуючи уяву про ступені вільності. Для однієї молекули:

$$W = \frac{i}{2}kT \qquad .$$

Для одного молю газу маємо:

$$U = WN_a = \frac{i}{2}kN_aT = \frac{i}{2}RT \qquad (11.3)$$

А для будь-якої маси газу маємо:

$$U = \frac{m}{\mu}\frac{i}{2}RT \qquad (11.4)$$

Коли молекула має складну структуру і>3 і при цьому потрібно враховувати, як енергію поступального руху, для якого і=3, так і обертального руху.

Теплоємність ідеального газу.

Поняття теплоємності були встановлені в фізиці в другій половині XVIII ст.

$$C = \frac{dQ}{mdT}$$

Теплоємність – це фізична величина, яка характеризує теплоакомулятивні властивості речовини. Розглядають молярну теплоємність С і питому теплоємність с, між якими встановили зв'язок:

$$C = \mu c$$

Для газу і рідин визнано доцільним розглядати теплоємності при P=const і V=const. Тоді, відповідно, $C_p = \mu c_p$, $C_v = \mu c_v$ Під молярною теплоємністю газу розуміють кількість тепла, яку треба надати 1 молю газу при нагріванні його на 1 К.

Під питомою теплоємністю газів розуміють кількість тепла, яку треба подати газу, щоб нагріти його на 1 К.

Як було встановлено вище:

$$d'Q = dU \qquad (11.5)$$

$$d'Q = C_V dT$$

$$U = \frac{m}{\mu}\frac{i}{2}RT + U_0$$

$$dU = \nu\frac{i}{2}RdT \qquad (11.6)$$

$$C_V = \frac{i}{2}R$$

Використаємо рівняння Р. Майєра

$$C_p - C_V = R$$

$C_p - \frac{i}{2}R = R$, одержуємо $C_p = \frac{i+2}{2}R$

Зауважимо, що класична теорія теплоємності газів не враховує залежності теплоємності газів від температури, а тому має обмежений характер. Більш точною є квантова теорія теплоємності.

Адіабатичний процес. Рівняння Пуассона.

В молекулярній фізиці, термодинаміці, теплотехніці широко застосовується уява про адіабатичні процеси.

Під адіабатичними процесами розуміють процеси які відбуваються без теплообміну. Тому умовою адіабатичних процесів є dQ=0. Адіабатичні процеси є ідеальними процесами, так як не можна здійснити абсолютні тепло ізолятори. Разом з тим багато процесів, які відбуваються в природі і мають місце в техніці, можна з великим ступенем точності вважати адіабатичними.

Адіабатичний походить від слова неперехідний. В даному випадку йде мова про те, що енергія не виходить із термодинамічної системи і не входить. Прикладом адіабатичних процесів можуть бути швидкоплинні процеси. Це поширення звуку в газах. Звук в газах – це повздовжня хвиля, це поширення періодичного стиснення і розрідження газу (наприклад, повітря). При адіабатичному стисненні газ нагрівається, а при розширенні охолоджується. Але так як процес поширення звуку швидкий, то теплообміном можна знехтувати. Другим прикладом може бути витікання газів з сопла реактивних двигунів, процеси в двигунах внутрішнього згоряння (дизельні двигуни).

Виведемо рівняння адіабатного процесу.

$\delta Q = 0$. Тоді 1-й принцип термодинаміки запишеться

$$0 = dU + \delta A \qquad (11.7)$$

Звідки

$$\delta A = -dU = -C_V dT \qquad (11.8)$$

Тобто робота виконується за рахунок внутрішньої енергії.

В адіабатичному процесі одночасно змінюються всі три параметри: N,P,T. Виведемо рівняння Пуассона:

$$0 = C_V dT + pdV$$

Виключивши з цього виразу dT запишемо рівняння стану ідеального газу

$$pV = RT$$

$$dT = \frac{1}{R}(pdV + Vdp)$$

дістанемо

$$\frac{C_V}{R}(pdV + Vdp) + pdV = 0$$

звідки

$$Vdp + \gamma pdV = 0$$

поділимо на pV

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Проінтегруємо $\ln p + \gamma \ln V = \ln C$

С-стала інтегрування

Якщо пропотенціюємо останній вираз, то рівняння Пуассона

$$pV^{\gamma} = const \qquad (11.9)$$

де $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Робота $dA = -C_V dT$

$$A = C_V(T_1 - T_2) \qquad (11.10)$$

або використовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва

$$A = \frac{C_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \qquad (11.11)$$

або використавши $pV^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma}$ дістанемо

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1V_1^{\gamma}dV}{V^{\gamma}} \Rightarrow A = \frac{p_1V_1^{\gamma}}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right] \qquad (11.12)$$

Рівняння Пуассона, використовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва можна записати:

$$TV^{\gamma-1} = const\,.$$

$$TP^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = const$$

Політропний процес.

В термодинаміці особливо в технічній термодинаміці набули використання політропні процеси. Політропними процесами

називають процеси, які відбуваються зі сталою теплоємністю. Політропні процеси є узагальненими. Всі відомі раніше процеси, а саме ізохорний, ізобарний, ізотермічний, адіабатний є частковими випадками політропного процесу.

Розглянемо політропний процес для 1 моля ідеального газу з певною довільною сталою теплоємністю C=const. Тоді на основі першого закону термодинаміки і умови $d'Q = CdT$ маємо:

$$CdT = C_v dT + pdV \tag{11.13}$$

$$(C - C_v)dT = pdV \tag{11.14}$$

Використаємо рівняння $pV = RT$; $T = \frac{pV}{R}$ і підставивши в (11.14) отримаємо:

$$\frac{(C - C_v)}{R}(pdV + VdP) = pdV \tag{11.15}$$

$$(C - C_v)Vdp = (C_v - C + C_p - C_v)pdV \tag{11.16}$$

Розділимо змінні:

$$\frac{dp}{p} + \frac{C - C_p}{C - C_v}\frac{dV}{V} = 0 \tag{11.17}$$

Після інтегрування виразу (11.17) і позначивши $\frac{C_p - C}{C_v - C} = n$, де n – показник політропи, отримаємо рівняння політропного процесу:

$$pV^n = const \tag{11.18}$$

Рівняння (11.18), використовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва можна записати:

$$TV^{n-1} = const. \tag{11.19}$$

$$TP^{\frac{n-1}{n}} = const \tag{11.20}$$

Швидкість звуку в газі.

Ще у XVIII ст. Ньютон отримав формулу для обчислення швидкості звуку в газі. Вона мала вигляд: $\vartheta = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, де E – модуль Юнга, ρ – густина газу.

В II половині XIX ст. були виконані експерименти по визначенню швидкості звуку. При цьому виявилось значне розходження між експериментальним і теоретичним значеннями. Лаплас отримав формулу, яка узгоджувала експериментальні значення з теоретичними. Помилка Ньютона полягала в тому, що він вважав

поширення звуку ізотермічним процесом, хоча в дійсності він є адіабатним.

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha p_n = \frac{p_n}{E} \;;\; E = \frac{p_n}{\frac{\Delta l}{l}} \tag{11.21}$$

Розглянемо стовп газу $p_n = \Delta p$; $\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta V}{V}$; $E = -V\frac{\Delta p}{\Delta V}$; $E = -V\frac{dp}{dV}$.

Розглянемо умову адіабатного процесу $pV^\gamma = const$:

$$V^\gamma dp + \gamma V^{\gamma-1} p dV = 0 \tag{11.22}$$

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma\frac{p}{V} \tag{11.23}$$

$$E = V\gamma\frac{p}{V} = \gamma p \tag{11.24}$$

$$\vartheta = \sqrt{\gamma\frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma\frac{RT}{\mu}} \tag{11.25}$$

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} \tag{11.26}$$

$$\vartheta = \sqrt{\gamma\frac{RT}{\mu}} \tag{11.27}$$

Лекція 12. Оборотні і необоротні процеси. Колові процеси (цикли). Колові цикли. Цикл Карно та його коефіцієнт корисної дії. Теорема Карно.

Оборотні і необоротні процеси.

В термодинаміці знайшли широке застосування уявлення про оборотні і необоротні процеси.

Під оборотними процесами розуміють колові, замкнені процеси, яких термодинамічна система виводиться з попереднього стану проходить крізь ряд проміжних станів в кінцевий стан і знову повертається в початковий стан крізь ті ж самі проміжні стани так, що в навколишньому середовищі не відбувається ніяких змін.

Оборотні процеси – це ідеальні процеси.

Про оборотні процеси може йти мова в механіці, цьому задовольняють рівняння механіки, в яких змінюється знак протікання часу. Дещо можливо моделювати оборотні процеси на механічних прикладах. Розглянемо пружну кульку, яка падає на пружину у вакуумі з висоти h_1. Кулька не зможе піднятись до висоти h_2 ні в якому разі. Тому що деяка частина її енергії піде на нагрівання плити. Тому $h_1<h_2$. У випадку теплових процесів взагалі не можливо

спостерігати необоротні процеси. Теплота без компенсації не може самодовільно переходити від менш нагрітих тіл до більш нагрітих. Це є суто необоротний процес.

Відмітимо, що усі реальні процеси є необоротними, тому що вони супроводжуються в обов'язковому порядку розсіянням енергії. Всі реальні процеси необоротні, вони дисипативні. Внаслідок протікання цих процесів деяка частина енергії обов'язково переходять в оточуюче середовище.

Яка користь від уяви про оборотні процеси, які є ідеальними, їх не можливо здійснити на практиці?

Ідеальні процеси є гранично можливими процесами, до яких намагаються наблизитись. Так, наприклад, ідеальна теплова машина не може бути здійснена на практиці. Вона має найбільший коефіцієнт корисної дії. Її потреба полягає в тому, що реальні теплові машини намагаються наблизити до ідеальної теплової машини шляхом різних удосконалень.

Колові процеси. Цикли.

В термодинаміці є доцільними колові процеси, під час яких термодинамічна система виходить з початкового стану і повертається в цей стан.

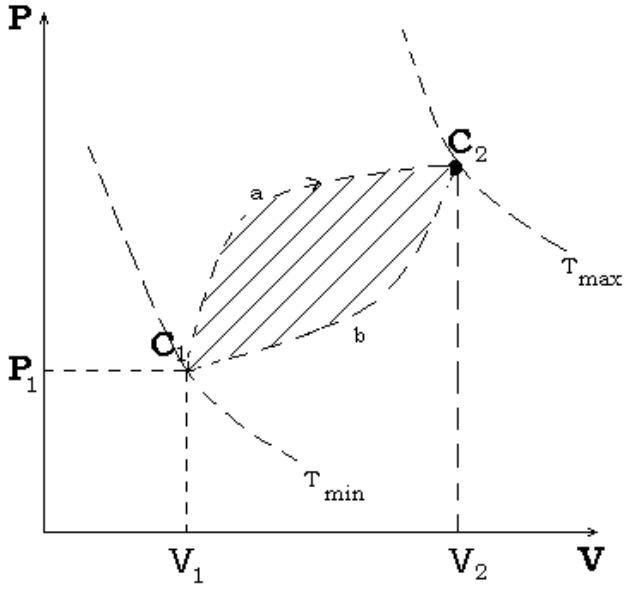


Рис. 12.1

Серед колових процесів певне місце займають цикли. Цикли можуть складатись з ряду процесів, наприклад, ізотермічних процесів.

Цикл Карно. Теорема Карно.

Колові процеси лежать в основі всіх теплових машин: двигунів внутрішнього згоряння, парових і газових турбін, парових і холодильних машин і т.д. Тому вивчення властивостей колових процесів є одним з найважливіших завдань фізики.

Розглянемо довільний коловий процес C_1 а C_2 в C_1 (див рис.12.1), який відбувається в ідеальному газі.

Його можна розбити на два процеси:

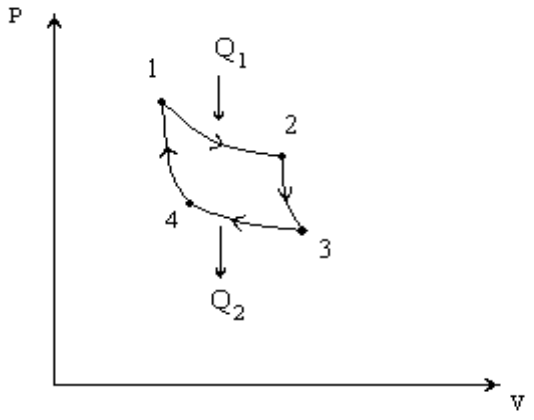


Рис. 12.2

Розширення газу з стану C_1 в стан C_2 (процес C_1 а C_2) і стиснення газу з стану C_2 в стан C_1 (процес C_2 в C_1).

При розширенні газ виконує додатну роботу A_1 (площа фігури $V_1C_1aC_2V_2$).

Стискання – від'ємна робота A_2 (площа фігури $V_1C_1вC_2V_2$).

Тому $A_1>A_2$ і робота циклу в цілому додатна і визначається

$$A=A_1-A_2 \qquad (12.1)$$

Вона вимірюється обмеженою кривою $C_1aC_2вC_1$. Такий цикл називається *прямим*.

Якщо коловий цикл відбувається в зворотному напрямі (проти стрілки годинника), то такий цикл називається *зворотним (оберненим)*.

У прямому циклі A>0 і Q>0, тобто газ виконує роботу за рахунок наданої йому теплоти.

Навпаки, в зворотному циклі над газом виконується робота $A' = -A(A < 0)$, і від нього відбирається еквівалентна їй кількість теплоти. В тепловому двигуні робоче тіло виконує прямий цикл, а в холодильній машині – обернений цикл.

Саді Карно, вивчаючи проблему підвищення ККД теплової машини, показав, що найбільший ККД теплової машини не залежить від природи тіла і повністю визначається граничними температурами, в яких машина виконує цикл.

Знайдемо ККД машини, в якій ідеальний газ здійснює цикл обмежений двома адіабатами і двома ізотермами (цикл Карно) рис.12. 2.

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (12.2)$$

$$Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad (12.3)$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \tag{12.4}$$

$$\eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{12.5}$$

$$\eta = \frac{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu R T_2 \frac{V_3}{V_1}}{\nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

оскільки $P_2 V_2^{\gamma} = P_3 V_3^{\gamma}$

$P_1 V_{12}^{\gamma} = P_4 V_4^{\gamma}$

$$\frac{P_2 V_2 (V_2^{\gamma-1})}{P_1 V_1 (V_1^{\gamma-1})} = \frac{P_3 V_3 (V_3^{\gamma-1})}{P_4 V_4 (V_4^{\gamma-1})}$$

оскільки $P_1V_1=P_2V_2$

$P_3V_3=P_4V_4$ то

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

тобто $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ і

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Отже, термічний коефіцієнт корисної дії циклу Карно, залежить лише від температур нагрівника (T_1) і холодильника (T_2).

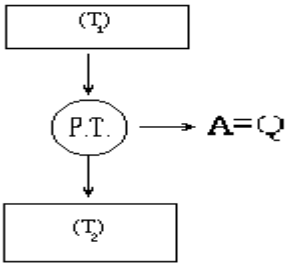


Рис. 12.3

2-і теореми Карно:

1. ККД розглянутого циклу не залежить від виду речовини, з якою здійснюється процес.

2. Між даними температурами нагрівника і холодильника не існує іншої теплової машини, яка мала б вищий коефіцієнт корисної дії, ніж машина Карно

3.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Французький військовий та С. Карно у 1824 р. в своїй невеличкій брошурі глибоко проаналізував з точки зору фізики будову і роботу парових машин свого часу. Внаслідок цього він прийшов до розробки ідеальної теплової машини (машини Карно), яка працює на ідеальному газі. Він знайшов коефіцієнт корисної дії цієї машини. Потреба в цьому полягала в тому, що на той час парові машини набули широкого розповсюдження. Вони відіграли революційну роль в розвитку виробництва в якості універсального двигуна, привели до появи нових видів транспорту(залізниці), сприяли промисловій революції XVIII – XIX ст. С. Карно прийшов до висновку, що будь-яка теплова машина повинна мати нагрівник, робоче тіло і обов'язково холодильник. Теплова машина Карно працює за замкненим оборотним циклом, що складається з двох ізотерм і двох адіабат.

У перших теплових машин Уатта температура T_1=373К, а T_2=290К, тиск пари 1атм. У сучасних паросилових установок тиск пари складає Р=240атм, а температура 830К. На основі свого циклу С. Карно розробив метод термодинамічного дослідження процесів, одержав вираз для другого закону термодинаміки в елементарній математичній формі.

Кельвін застосував цикл Карно для розробки абсолютної термодинамічної шкали температур.

Теореми Карно.

На основі уяви про цикл Карно розроблені теореми Карно.

Теорема 1. Коефіцієнт корисної дії оборотного циклу Карно не залежить від вибору робочого тіла та конструкції машини і дорівнює η оборотного циклу Карно з ідеальним газом при умові однаковості температур T_1 T_2, тобто нагрівника і холодильника.

Розглянемо одночасну роботу двох теплових машин I, II, які працюють з однаковими нагрівниками T_1 і холодильниками T_2. Ці машини працюють за оборотним циклом Карно. Машина I має робоче тіло ідеальний газ, а машина II – насичена пара. Машина I працює за прямим циклом як теплова машина, а машина II – за зворотнім циклом – як холодильна машина. Відповідно $\eta=(Q_1-Q_2)/Q_1$; $\eta'=(Q_1'-Q_2')/Q_1'$. Нехай $\eta>\eta'$; $(Q_1-Q_2)/Q_1>(Q_1'-Q_2')/Q_1'$. З умови оборотності $Q_1 = Q_1'$. Для того, щоб здійснити умову $\eta>\eta'$ треба, щоб $Q_2' > Q_2$ або $A=Q_1-Q_2$; $A'=Q_1'-Q_2'$; $A > A'$. За один цикл нагрівнику повинно повертатись $Q_1 = Q_1'$. Згідно оборотності від першої теплової машини холодильник

одержує кількість тепла Q_2 ,а отримує Q_2' - Q_2 . Так як A > A', то за цикл виконується додатна робота за рахунок охолодження тіла з меншою температурою. Але це протирічить другому закону термодинаміки, так як приводить до вічного двигуна другого роду. Таким чином попередня умова $\eta>\eta'$ є невірною і тому $\eta=\eta'$.

Теорема 2. Серед теплових машин, які працюють з однаковими резервуарами тепла завжди найбільший ККД буде мати оборотна теплова машина.

Будь-яка реальна теплова машина є необоротною тому, що її робота супроводжується втратами тепла на тертя, які передаються оточуючому середовищу. Тому

$\eta_{обор}>\eta_{необ.}$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Підкреслимо, що остання рівність є вираз другого закону термодинаміки в елементарній формі, що випливає з роботи С. Карно.

Лекція 13. Другий закон термодинаміки. (якісні формулювання Клаузіуса і Кельвіна). Зведена теплота. Нерівність Клаузіуса. Поняття про ентропію та її властивості. Другий закон термодинаміки в аналітичній формі (закон Клаузіуса). Зростання ентропії.

Другий закон термодинаміки.

Після встановлення першого закону термодинаміки стало зрозумілим, що цей закон не вичерпує всіх закономірностей природи. А саме, було встановлено, що в окремих випадках перший закон термодинаміки (рівняння теплового балансу $Q_1=Q_2$) не порушується, але явище не може мати місця. Так, наприклад, тепло не може самодовільно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого, не зважаючи, що в цьому випадку кількість тепла, що віддало одне тіло Q_1 дорівнює кількості тепла Q_2 яке одержало друге тіло $Q_1=Q_2$. Тобто явище переходу тепла має необоротний характер, воно може відбуватися лише в одному напрямку.

Другим прикладом може бути явище дифузії газів. Гази можуть самодовільно переміщуватися внаслідок дифузії, утворюючи суміш. Але зворотній процес – самодовільне розділення суміші на окремі гази неможливий.

Таким чином, на початку другої половини XIX ст. в фізиці виникла проблема про критерії самодовільного протікання процесів в

ізольованих системах. Вирішення цієї проблеми привело до встановлення другого закону термодинаміки.

Формування другого закону термодинаміки

В другій половині XIX ст. Р. Клазіусом і В. Томпсоном (Кельвіном) були розроблені якісні формулювання другого закону термодинаміки.

Формулювання Р.Клаузіуса:

Тепло не може самодовільно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого тіла без компенсації. (1850р.)

Суттєве значення в цьому формулюванні надається терміну "компенсація". Так, наприклад, в холодильнику тепло передається від менш нагрітих тіл до більш нагрітих тіл. Але для цього використовується споживання енергії з окремої мережі, за рахунок якої здійснюється передача від менш нагрітого тіла до більш нагрітого тіла (наприклад, середовища кімнати).

Формулювання Кельвіна: Неможливо здійснити роботу періодичної теплової машини, єдиним результатом якої було б перетворення тепла в роботу.

Тобто в цьому випадку передбачається, що все тепло, яке надається робочому тілу перетворюється в механічну роботу, тобто така теплова машина не потребує холодильника в який віддається деяка частина не використаного тепла Q_2. Коефіцієнт корисної дії такої машини повинен мати $\eta=100\%$. Але це не можливо. В цьому полягає зміст другого закону термодинаміки.

Другий закон стверджує, що перехід впорядкованого руху в невпорядкований здійснюється повністю, а невпорядкований рух не може повністю перетворитись в упорядкований.

Якщо б таку машину можливо було здійснити, то вона могла б працювати за рахунок відбору тепла з світового океану. Така теплова машина набула назви вічний двигун другого роду. На основі цього можливо дати ще одне визначення другого закону термодинаміки:

Вічний двигун другого роду нездійсненний (формулювання В. Оствальда).

Зведена теплота. Нерівність Клаузіуса.

Після встановлення якісних формулювань другого закону термодинаміки у формі Клаузіуса та Кельвіна виникла потреба у розробці другого закону термодинаміки в аналітичній формі, у вигляді диференціального закону. Цю проблему розв’язав Р. Клаузіус.

С. Карно запровадив метод термодинамічного дослідження явищ природи. З цією метою досліджуваним явищам потрібно було надавати форму циклу Карно. Але виявилось, що цей метод має велике обмеження, так як багатьом явищам не можливо надати форму циклу Карно. Ця обставина свідчила, що метод Карно має штучний характер і потребує зміни більш гнучким і ефективнішим методом.

Р. Клаузіус поширив метод Карно на будь-які замкнені колові процеси. Він запропонував зробити замкнений цикл на велику кількість елементарних циклів Карно, шляхом нанесення на замкнений цикл системи ізотерм і адіабат. При цьому було з'ясовано, що два сусідніх циклів Карно будуть мати спільну ізотерму, яка для верхнього циклу є ізотермою стиснення, а нижнього циклу є ізотермою розширення. Загальна робота на цій ізотермі буде дорівнювати нулю для усіх внутрішніх циклів і випадає з розгляду. Клаузіус вводить нове поняття "зведена теплота", яка, згідно його уяві, є Q_1/T_1, Q_2/T_2, де Q_1, Q_2 – кількості теплоти, які відповідно одержані нагрівником і віддані холодильнику, а T_1, T_2 – температури нагрівника і холодильника.

Клаузіус прийшов до висновку, що для оборотного циклу Карно сума зведених теплот дорівнює нулю, а для необоротних процесів нерівна нулю. Тобто

$$Q_1/T_1+Q_2/T_2\leq 0.$$

Цей вираз набув назви нерівність Клаузіуса. Для випадку замкненого довільного циклу Клаузіус знайшов, що сума всіх оборотних циклів Карно дорівнює нулю $\sum Q_i/T_i=0$, переходячи до інтегралу по замкненому контуру одержуємо в загальному випадку

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Отже, для обчислення інтеграла необхідно знати діаграму процесу. Ця формула є кількісним виразом 2-го закону термодинаміки, яку можна застосовувати лише для оборотних процесів.

Щоб дістати загальний вираз другого начала термодинаміки, який можна застосовувати до будь-якого термодинамічного процесу, треба насамперед ввести поняття про нову фізичну величину, яку називають ***ентропією*** (ввів Клаузіус в 1865р.)

Чому її ввели?

Так, при роботі теплової машини Карно частина теплоти повинна передаватися холодильнику. Крім цього, в реальній тепловій машині розсіювання теплоти є неминучим фактом, що є причиною

необоротності процесів, які складають цикл. Тертя, теплопровідність, тепловипромінювання – все це призводило до того, що значна частина енергії у формі теплоти безповоротно виходила із системи і ніяким способом її неможна було використовувати для виконання роботи. Теплоту, передану холодильнику, ніяким чином не можна перетворити в роботу в тій же машині. Проблема підвищення ефективності роботи теплової машини невіддільна від сформульованих вище.

Потрібно було ввести якусь кількісну характеристику процесів, яка давала б можливість оцінити ту частину енергії, яка розсіювалась, і втрачала свою цінність як джерело роботи. Необхідно було зв'язати її з уже відомими фізичними величинами. Потрібно було навчитися обраховувати її для того, щоб встановити, наскільки один процес "необоротніший" другого. Знаючи цю величину, можна було б розв'язати питання про те, на скільки ККД даної реальної машини менше відповідного значення для ідеальної, що працює в тому ж температурному інтервалі. Маніпулюючи цією величиною, можна було б взнати напрямок протікання всіх мислимих процесів і передбачити, які з них здійсненні в реальних умовах.

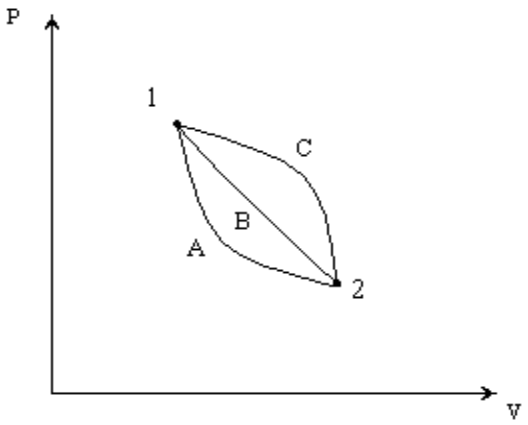


Рис. 13.1

Введення фізичної величини ентропія дало можливість відповісти на ці всі питання.

Теорема: Якщо інтеграл по замкненому контуру дорівнює нулю, то підінтегральний вираз є **повний диференціал**. Клаузіус на основі цієї теореми прийшов до введення нової термодинамічної функції –S.

Введемо функцію стану системи S, зміна якої при переході зі стану 1 в стан 2 визначається інтегралом $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$. Цю функцію називають ***ентропією.***

Для нескінченно малих змін ентропії можна записати:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad (13.1)$$

Ентропія є функція стану.

Ентропія системи при оборотному процесі не залежить від шляху переходу з одного стану в інший. При необоротному процесі сума зведених теплот

$$\sum \frac{\delta Q}{T}$$

менша від зміни ентропії dS. Для елементарного необоротного процесу

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \qquad (13.2)$$

Отже, загальний вираз 2 – го начала термодинаміки має такий вигляд:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad (13.3)$$

де знак рівності – оборотні процеси, а знак нерівності – необоротні процеси.

При переході системи, з одного стану в інший S ентропія може (збільшуватись, або зменшуватись залежно від того, чи дістає система теплоту, чи віддає її. При плавленні тіла ентропія збільшується, при кристалізації зменшується і т.д.

Якщо система складається з кількох тіл, то зміна ентропії системи буде:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{n} \Delta S_i \qquad (13.4)$$

Отже, ентропія є величина адитивна, тобто ентропія системи дорівнює алгебраїчній сумі ентропій тіл, які входять до складу системи.

Звідси випливає, що від час процесу зміна ентропії може дорівнювати нулю, тобто ентропія системи може залишатися сталою. Припустимо, що система повністю ізольована. Тоді вона ізольована і в тепловому відношенні, теплообміну немає, тобто $d'Q = 0$.

а) Якщо в системі відбуваються оборотні процеси, то

$$\int \frac{d'Q}{T} = 0, dS = 0 \text{, а S=const} \qquad (13.5)$$

Отже, ентропія ізольованої системи, в якій відбуваються оборотні процеси, залишається сталою.

б) Якщо в ізольованій системі відбуваються необоротні процеси,

$$dS>0 \qquad (13.6)$$

Тобто при необоротному процесі в ізольованій системі ентропія системи зростає.

Для ізольованої системи можна записати:

$$dS \geq 0 \qquad (13.7)$$

Оскільки всі реальні процеси необоротні, ми доходимо висновку:

в замкнених системах всі процеси відбуваються в напрямку зростання ентропії. Отже, умовою рівноваги в замкненій системі є максимум ентропії.

Другий закон термодинаміки має виняткове значення не тільки для фізики, але і для всього природознавства. Це один із фундаментальних законів природи, розуміння якого увесь час поглиблюється.

Подальший розвиток термодинаміки полягає у встановленні фізичного змісту поняття ентропії та запровадження її у різні розділи фізики та природничих наук: біофізика, хімія, космологія тощо. Поняття ентропії має виняткове значення для пояснення різноманітних явищ Всесвіту. Галактика, Сонячна система, біосфера – все це існує завдяки ентропії, завдяки її експорту в навколишнє середовище.

Встановлено, що життя існує завдяки тому, що існує ентропія, експорт ентропії підтримує біологічні процеси на всіх рівнях – від клітини до біосфери в цілому.

Виявилось, що ентропія тісно пов’язана з імовірністю станів речовини. Коли відбувається плавлення кристалу виникає рідина, яка характеризується невпорядкованим станом атомів і молекул, у воді молекули мають складні рухи – хаотичні поступальні і коливальні навколо тимчасових положень рівноваги. Такий стан є більш імовірним, так як він реалізується більшим числом варіантів розташування молекул. Відповідно ентропія рідини більша, ніж кристалу , а газу більша, ніж рідини і кристалу.

При замерзанні води і утворенні льоду виникає впорядковане розміщення молекул, при цьому ентропія значно зменшується (виділяється теплота кристалізації), а її варіація зростає. Тобто ентропія пов’язана з інформацією системи. Ентропія – в теорії інформації – це міра відсутності інформації про систему, міра інформативності опису.

Таким чином, з розробкою поняття ентропії в термодинаміці виникнув важливий метод дослідження протікання необоротних процесів в ізольованих системах, який полягає у визначенні зміни ентропії в різних процесах природи.

Лекція 14. Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки. Третій закон термодинаміки. Теорема Нернста. Недосяжність абсолютного нуля температур. Обґрунтування неможливості “ теплової смерті Всесвіту “.

Статистичний зміст другого закону термодинаміки. Закон Больцмана.

Р. Клаузіус розробив в 1865р. другий закон термодинаміки в аналітичній формі на основі уяви про функцію стану – ентропію У XIX ст. проводились дослідження в напрямку з'ясування змісту поняття ентропії та статистичного обґрунтування другого закону термодинаміки.

У 1891р. Д. Максвелл розробив свій відомий парадокс, який полягав в наступному. Розглянемо деяку посудину, яка заповнена газом і поділена на дві частини перегородкою, в якій зроблено отвір. Отвір прикривається заслінкою. Біля цієї заслінки стоїть деяка істота (Кельвін назвав її демоном Максвелла), яка сортує молекули за швидкостями. В праву частину посудини вона пропускає швидкі молекули, а в ліву – повільні. Внаслідок цього газ в посудині з початкового рівноважного стану переходить у нерівноважний стан, з різницею температур. Але це повинно протирічити другому закону термодинаміки. Цей парадокс набув пояснення на початку ХХст. Твердження, що без виконання роботи створюється різниця температур і тепло переходить від менш нагрітого тіла до більш нагрітого спростовується тим, що для визначення певних молекул демон повинен користуватись джерелом світла, виконувати роботу. Тобто перш ніж демон понизить ентропію середовища – він мусить підвищити власну ентропію. За одержання інформації треба розплачуватися підвищенням ентропії.

Найбільш глибоко обґрунтував статистичний зміст другого закону термодинаміки відомий австралійський фізик П. Больцман .

Больцман, на основі своєї відомої теореми встановив зв'язок між поняттями ентропії та імовірності. Це вважається одним із найвизначніших досягнень фізики XIX ст.

Цікаво зупинитись на різних трактуваннях поняття ентропії.

Ентропія – є мірою неврядкованого руху молекул.

Ентропія – є мірою наближення термодинамічної системи до стану термодинамічної рівноваги.

Ентропія – є мірою обезцінення енергії.

Ентропія – є мірою безпорядку (Р. Дайнмак).

Ентропія – є мірою дезорганізації (Н. Вінер).

Ентропія – є мірою недостатності інформації про дійсну структуру системи.

Уявімо, що досліджувана система поділена на дві частини (a) і (b), які характеризуються ентропією і термодинамічною ймовірністю S_a, S_b, W_a, W_b відповідно. Виходячи з властивості адитивності для ентропії, ентропія системи в цілому буде:

$$S = S_a + S_b \tag{14.1}$$

Ймовірність будь-якої сукупної події дорівнює добутку ймовірностей окремих подій.

Аналогічно термодинамічна імовірність стану системи дорівнює добутку ймовірностей його частин.

$$W = W_a \cdot W_b \tag{14.2}$$

Ймовірність є функція мультиплікативна. Отже, додавання ентропій відповідає добутку термодинамічних ймовірностей. Такого типу зв’язок між величинами існує тоді, коли перша з цих величин S пропорційна логарифму його його термодинамічної ймовірності:

$$S = k \ln W + const \tag{14.3}$$

k – стала Больцмана. Це рівняння обґрунтував Больцман і виражає принцип Больцмана (1886 р.). Принцип Больцмана є найважливішим формулюванням 2-го закону термодинаміки, який виявляє статистичний характер.

Отже, чим більша ймовірність того чи іншого стану, тим більша ентропія в цьому стані. Ймовірність рівноважного стану максимальна. Ентропія в цьому стані також максимальна.

Отже, друге начало термодинаміки можна сформулювати так:

Якщо замкнена система в деякий момент часу перебуває в нерівноважному макроскопічному стані, то найімовірнішим наслідком в наступний момент часу буде монотонне зростання ентропії системи. Границі застосування 2-го закону термодинаміки:

- не є застосовний для мікросистем (лінійні розміри яких порядку молекул) – нижня
- для галактичних і метагалактичних систем)структура поняття термодинамічної системи) енергії взаємодії макроскопічних систем стають приблизно однаковими з їхньою внутрішньою енергією. І система в цілому стає не термодинамічною.

Третій закон термодинаміки

Наприкінці 19 ст. набуває розвитку низькотемпературна калориметрія.

У 1906р. начала термодинаміки було доповнено тепловою теоремою Нернста. Ця теорема не випливає з першого і другого начал, а виражає новий закон природи, тому її часто називають третім началом термодинаміки. Суть його полягає в тому, що при абсолютному нулі температур будь-якої зміни стану відбуваються без зміни ентропії, або нульова ізотерма збігається з нулевою адіабатою. Адже при абсолютному нулі рівноважна система знаходиться в певному єдиному стані з найменшою ентропією E_0. Термодинамічна ймовірність W такого стану дорівнює одиниці. Проте у формулі Больцмана (14.3) випливає, що при T=0 W=1, а ентропія S=0.

Теорема Нернста приводить до висновку: що не можна досягнути температури абсолютного нуля.

Численні дослідження в галузі магнітних властивостей будови тіл вказували, що зниження температури супроводжується помітним підвищенням впорядкованості.

Надалі теорема Нернста була представлена у вигляді S_2-$S_1 \to 0$ при $T \to 0$.

Тобто при $T \to 0$ ізотермічні процеси протікають без зміни ентропії

М. Планк надав тепловій теоремі Нернста естетичного вигляду.

При $T \to 0$ не тільки $\Delta S \to 0$,а й сама ентропія $S \to 0$.

При абсолютному нулі температур будь-які зміни стану відбуваються без зміни ентропії.

При наближених до абсолютного нуля температур починають сильно проявлятись квантові властивості реальних систем. Так, при T=0 рівноважна система має знаходитись лише в одному стані, з найменшою енергією E_0. термодинамічна імовірність такого стану W=1, а тому $S=k*\ln W=0$. S=0 при $T \to 0$.

Третій закон термодинаміки набув ще іншого визначення. Встановимо, що при $T \to 0$ значно зменшується ефект адіабатичного охолодження тіл, а тому стає неможливим досягнення абсолютного нуля температур. Це знаходить підтвердження на основі 2-го закону термодинаміки. Якби $T_2=0$, то коефіцієнт корисної дії теплової машини дорівнював $\eta=100\%$, а це неможливо. Отже третій закон термодинаміки можливо сформулювати як: неможливість досягнення абсолютного нуля температур.

Холодильна машина, яка б була спроможна охолодити тіло до абсолютного нуля температур набула терміну вічного двигуна третього роду.

Ще одне формулювання 3-го закону термодинаміки: вічний двигун третього роду не здійсненний.

Цікаво відмітити, що досягнення сучасної фізики сприяють все ближче підходити до абсолютного нуля температур.

Певний час наднизькі температури досягають за рахунок адіабатичного розмагнічування електронних та ядерних спінів. В останній час досягнута рекордно низька температура $T=5*10^{-10}К$.

Обґрунтування неможливості “ теплової смерті Всесвіту “.

Р. Клаузіус на основі своїх праць з другого закону термодинаміки, зокрема з твердження, що в ізольованих системах ентропія прямує до максимального значення прийшов до розробки теорії “ теплової смерті Всесвіту “. Згідно цієї теорії Всесвіт з часом повинен прийти в стан термодинамічної рівноваги. В цьому стані всі елементи Всесвіту будуть мати однакову температуру, зникнуть різні градієнти, а тому перетворення різних форм енергії спаде до мінімуму. Такий стан оцінюється як “ теплова смерть Всесвіту “. Енергія Всесвіту залишиться незмінною, але вона буде дуже низької якості. Після появи гіпотези Клаузіуса з її запереченням виступили видатні діячі природознавства, серед яких Л. Больцман, М. М. Пирогов.

В другій половині XX ст. набула розвитку нелінійна парадигма, тобто модель Всесвіту згідно, якої у Всесвіті відбуваються безперервні процеси перетворення хаосу в порядок, процеси самоорганізації матерії при яких ентропія зменшується. На основі уявлень про нестаціонарні процеси, про не лінійність, а також досягнення космології розроблена уява про глобальний еволюціонізм, який суперечить теорії “ теплової смерті Всесвіту“

Явища переносу в газах.

Лекція 15. Рух і зіткнення молекул. Кількість зіткнень. Середня довжина і середній час вільного пробігу молекул.

Середня довжина вільного пробігу молекул. Число зіткнень.

Молекули газу, перебуваючи в тепловому русі, весь час стикаються між собою. Розглядаючи, ідеальний газ, припускаємо, що молекули взаємодіють між собою лише в момент зіткнення. Отже, від зіткнення до зіткнення рух молекул рівномірний і прямолінійний. Відстань, яку молекула проходить від зіткнення до зіткнення називають довжиною вільного пробігу молекул.

У момент зіткнення величина і напрям швидкості молекул, тому траєкторія буде складною лінією. Зрозуміло, що довжина її ділянок за 1 с чисельно дорівнює середній швидкості молекули ϑ , а кількість окремих ділянок дорівнює кількості зіткнень молекул z за секунду. За цими величинами можна знайти середню довжину вільного пробігу молекули:

$$\lambda = \frac{\overline{\vartheta}}{z} \qquad (15.1)$$

Підрахуємо середнє число зіткнень які зазнає молекула під час переміщення в однорідному газі за одиницю часу. Для спрощення розрахунків припустимо, що всі інші молекули, крім тієї, яку розглядаємо, нерухомі, а ця одна рухається зі швидкістю, що дорівнює середній арифметичній швидкості $\bar{v}$

Під час руху молекула буде зазнавати зіткнень з усіма молекулами газу, центри, яких віддалені від траєкторії руху її центра на відстанях, що менші або дорівнюють діаметру молекули d За одиницю часу молекула зіткнеться з усіма частинками, центри яких лежать всередині циліндра з висотою $\bar{v}$ і радіусом основи d=2r (рис.15.1).

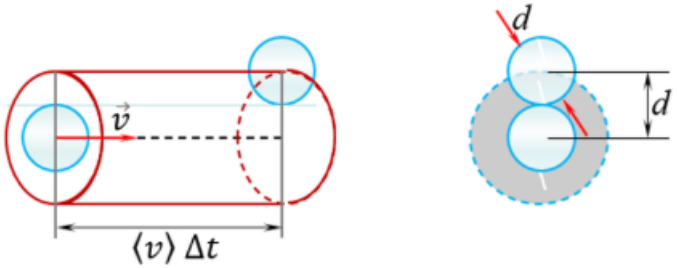


Рис. 15.1

Тоді середнє число зіткнень за одиницю часу буде:

$$\bar{z}_0 = \pi d^2 n_0 \bar{\vartheta} \qquad (15.2)$$

В дійсності всі молекули рухаються, і можливість зіткнень двох частинок, залежить від їх відносної швидкості $\overline{\vartheta_в}$, яка в $\sqrt{2}$ рази перевищує $\bar{\vartheta}$, якщо швидкості молекул розподілені за законом Максвелла. Тому

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \bar{\vartheta} \qquad (15.3)$$

Середнє число зіткнень всіх молекул визначимо з рівняння:

$$\bar{Z}_n = \frac{\sqrt{2}\pi d^2 n_0 \bar{\vartheta}}{2} \qquad (15.4)$$

Ділимо на 2 тому, що зіткнення проходять попарно і одне і теж зіткнення може бути враховане двічі, один раз коли молекула нерухома і другий, коли вона зіткнеться з другою нерухомою молекулою.

Середній шлях, що проходить молекула за одиницю часу, дорівнює $\bar{\vartheta}$. Тому середня довжина вільного пробігу молекули, тобто відстань між двома послідовними зіткненнями, матиме такий вираз

$$\bar{\lambda} = \bar{l} = \frac{\vartheta}{\bar{z}} \qquad (15.5)$$

Враховуючи рівняння (15.4) одержимо

$$\bar{\lambda} = \bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \qquad (15.6)$$

З формули (15.6) випливає, що при T=const і різних тисках p_1 і p_2, маємо

$$\bar{l}_2 p_2 = \bar{l}_1 p_1 = const \qquad (15.7)$$

тобто середня довжина вільного пробігу обернено пропорційна тиску.

Лекція 16. Дифузія. Внутрішнє тертя. Теплопровідність. Коефіцієнти переносу. Явища переносу при низьких температурах. Технічний вакуум, методи одержання і вимірювання низьких тисків.

Внутрішнє тертя. Закон Ньютона. Коефіцієнт в'язкості.

Явище внутрішнього тертя (в'язкості) пов'язане з виникненням сил тертя між шарами газу або рідини, що переміщується паралельно

один одному з різними за величиною швидкостями. Завдяки тепловому руху молекули з одного шару переносять в другий шар імпульси $m\vec{v}$ свого впорядкованого руху і спричиняють прискорення впорядкованого руху молекул цього шару. Таким чином:

$\gamma = mv$;

$$\frac{d\gamma}{dz} = m\frac{dv}{dz} \tag{16.1}$$

$$\Delta F = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}\frac{dv}{dz} \tag{16 .2}$$

або

Позначимо $\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} = \eta$ тоді одержимо

$$\Delta F = -\eta\frac{dv}{dz} \tag{16. 3}$$

– закон Ньютона

де ΔF – сила внутрішнього тертя, що діє на одиницю площі,

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \tag{16. 4}$$

– динамічна в’язкість (коефіцієнт внутрішнього тертя)

Із формули (16.4) випливає, що η не залежить від тиску газу.

Строго кажучи закон Ньютона є диференціальним законом, застосованим для малої площі ds і малого проміжку часу dt, тому можна записати

$$dF = -\eta\left(\frac{dv}{dz}\right)ds \tag{16. 5}$$

Знак мінус пояснюється тим, що при внутрішньому терті напрям потоку кількості руху протилежний напрямку швидкості руху

Коефіцієнт внутрішнього тертя – це фізична величина, яка чисельно дорівнює силі, яку потрібно прикласти до одиниці площадки, щоб викликати градієнт швидкості рівний одиниці у напрямку перпендикулярному до руху площадки.

dim[η]=Па*с (пуаз)

Так як $\rho \sim p$, а $\bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}$.

Зараз відомо, що закон Максвелла вірний тільки приблизно і що коефіцієнт тертя газів з підвищенням їх тиску зростає, особливо швидко при низьких температурах.

Яка залежність η від Т?

$\bar{\lambda} n$ – не залежать від температури, а $\bar{v} \sim \sqrt{T}$. Тобто коефіцієнт в'язкості, згідно класичної теорії повинен зростати з підвищенням температури пропорційно $\sqrt{T}$. Але дослід показує, що η з підвищенням Т зростає швидше. Виконаємо розрахунок коефіцієнта внутрішнього тертя. Розглянемо площинку S, розміщену перпендикулярно до осі z, вздовж якої напрямлений

градієнт швидкості $\frac{dU}{dz}$.

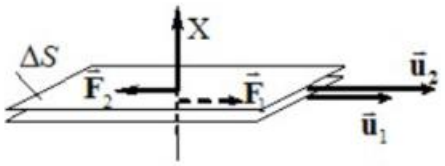


Рис.16.2

Взаємодія сусідніх шарів здійснюється перенесенням імпульсу з одного шару в інший. Потік імпульсу, перенесений тепловим рухом молекул зі швидкістю ϑ за одиницю часу через площинку S дорівнює різниці імпульсів, що переносяться молекулами через площинку зліва направо. Виходячи з рівноймовірності напрямів у газі, маємо що площинку зліва направо і справа наліво $\frac{1}{6} n_0$ молекул. Імпульс окремої молекули, який вона переносить через S,який вона мала під час останнього зіткнення перед площинкою S, тобто на відстані середньої довжини вільного пробігу $\bar{\lambda}$. Позначимо масу молекули через m. Тоді імпульс К зліва направо дорівнює:

$$K_1 = \frac{1}{6} n_0 m \bar{\vartheta} \left(u + \frac{du}{dz} \bar{\lambda} \right) \Delta S \Delta \tau \tag{16.6}$$

Справа наліво дорівнює:

$$K_2 = \frac{1}{6} n_0 m \bar{\vartheta} \left(u - \frac{du}{dz} \bar{\lambda} \right) \Delta S \Delta \tau \tag{16.7}$$

Для результуючого потоку імпульсу через S за $\Delta \tau$ можна записати:

$$\Delta K = K_2 - K_1 = \frac{1}{3} n_0 m \bar{\vartheta} \bar{\lambda} \frac{du}{dz} \Delta S \Delta \tau = F \Delta \tau \tag{16.8}$$

Порівнюючи (16.5) і (16.8) отримуємо:

$$\eta = \frac{1}{3} n_0 m \bar{\vartheta} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \rho \bar{\vartheta} \bar{\lambda} \tag{16.9}$$

Теплопровідність. Закон Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності.

Теплопровідність – це молекулярне перенесення енергії в суцільному середовищі зумовлене градієнтом температури. Теплопровідність – один з видів тепло переносу поряд з конвективним теплообміном і тепловим випромінюванням.

Теплопровідність описується законом Фур'є.

В загальному вигляді закон Фур'є запишеться:

$$dQ = -K\left(\frac{dT}{dz}\right)ds * d\tau \qquad (16.10)$$

Знак мінус показує, що енергія переноситься в сторону нижчої температури, тобто тепловий потік направлений протилежно градієнту температури.

К – коефіцієнт теплопровідності – це фізична величина, яка рівна кількості теплоти, що переноситься через одиницю площі за одиницю часу при градієнті температури рівній одиниці.

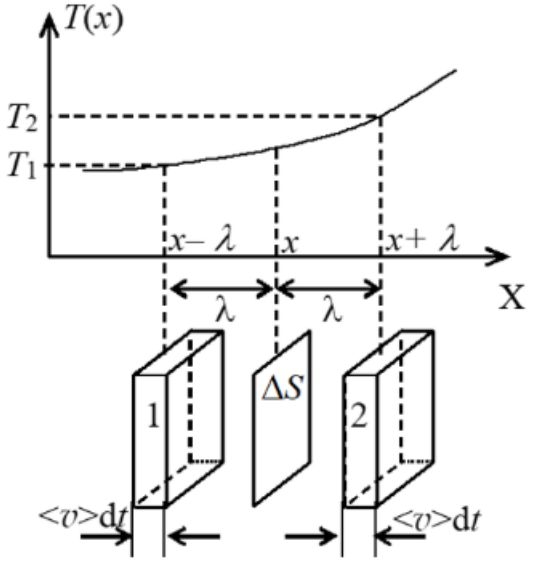


Рис. 16.3

Обчислимо коефіцієнт теплопровідності.

Розглянемо потік теплоти через площинку S, розміщену перпендикулярно до осі Ox, вздовж якої напрямлений градієнт температури $\frac{dT}{dx}$. Температури в точках на відстані $\bar{\lambda}$ від площинки S дорівнюють $T \pm \frac{dT}{dx}\bar{\lambda}$. При сталому тиску через S рухається 1/3 загальної кількості молекул. З них половина справа наліво, а

половина – зліва направо. Але молекули, що рухаються зліва направо переносять через S більшу енергію, бо вони приходять з області більш високих температур. Унаслідок цього через площинку S виникає зліва направо потік кількості теплоти $d'Q$, який дорівнює різниці енергій, що переноситься через площинку зліва направо. За одиницю часу через одиницю площі пройде зліва направо і справа наліво $\frac{1}{6}n_0\bar{\vartheta}$ молекул. Молекули, які перетинають площинку зліва направо мають енергію, яку вони мали до останнього зіткнення. Середня енергія молекули дорівнює $\frac{i}{2}kT$. Молярна теплоємність газу дорівнює $C_v = \frac{i}{2}R = \frac{i}{2}kN_a$. Отже, для середньої енергії молекул маємо $\frac{C_vT}{N_a}$.

Тоді для кількості теплоти, перенесеної через площинку S за час Δt молекулами зліва направо:

$$d'Q^+ = \frac{1}{6}n_0\bar{\vartheta}\frac{C_v}{N_a}\left(T + \frac{dT}{dx}\bar{\lambda}\right)\Delta S\Delta\tau \qquad (16.11)$$

Аналогічно для кількості теплоти перенесеної справа наліво:

$$d'Q^- = \frac{1}{6}n_0\bar{\vartheta}\frac{C_v}{N_a}\left(T - \frac{dT}{dx}\bar{\lambda}\right)\Delta S\Delta\tau \qquad (16.12)$$

Результуюча кількість теплоти через площинку S за час Δt буде:

$$d'Q = \frac{1}{6}n_0\bar{\vartheta}\frac{C_v}{N_a}2\frac{dT}{dx}\Delta S\Delta\tau \qquad (16.13)$$

Враховуючи, що $C_v = c_v\mu$, де c_v - питома теплоємність, μ - молярна маса газу, а також, що $\frac{\mu}{N_a} = m_0$ - маса молекули, $\rho = n_0m$ - густина газу і порівнявши (16.10) і (16.13) маємо:

$$K = \frac{1}{3}\rho\bar{\vartheta}\bar{\lambda}c_v \qquad (16.14)$$

Зв'язок між K і η $\qquad K = \eta c_v \qquad (16.15)$

.

Дифузія. Закон Фіка. Коефіцієнт дифузії.

При дифузії (самодифузії) переноситься величина $\frac{n_1}{n}$, тобто відносна концентрація молекул, які переходять з одного шару до іншого; n – загальна кількість молекул. Дифузія описується законом Фіка:

$$dM = -D\frac{d\rho}{dz}ds * d\tau \qquad (16.16)$$

Знак мінус вказує, що маса переноситься в напрямі зменшення густини.

де D – коефіцієнт дифузії – це фізична величина, що чисельно дорівнює масі речовини, яка переноситься через одиницю поверхні за одиницю часу при градієнті густини рівному одиниці.

Розрахуємо коефіцієнт дифузії. Обчислимо масу Δm, що переноситься через площинку S, розміщену перпендикулярно до осі Ox, вздовж якої напрямлений градієнт густини $\frac{d\rho}{dx}$. Зважаючи на рівноімовірність напрямів уздовж осі Ox через S рухається 1/3 загальної кількості молекул. З них

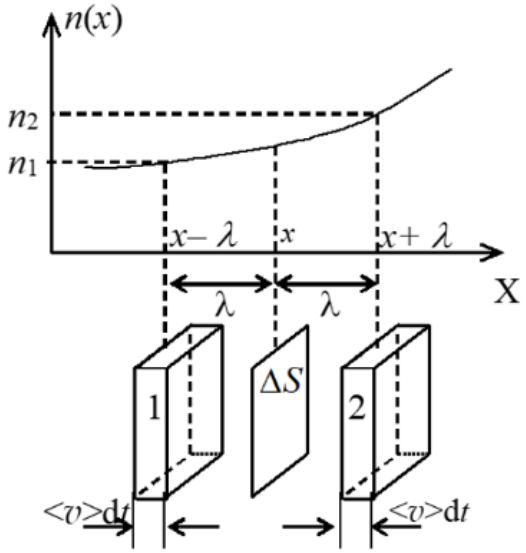


Рис. 16.4

половина справа наліво, а половина – зліва направо. У цьому разі в об'ємі газу підтримується стала різниця концентрацій з обох сторін площинки S. Тому через площинку S виникає дифузійний потік маси, який дорівнює різниці кількості молекул, що проходять через 1м^2 за одиницю часу зліва направо і справа наліво. Концентрації молекул, які утворились перед останніми зіткненнями біля площинки відповідно $n_0 \pm \frac{dn_0}{dx}\bar{\lambda}$

Тоді кількості молекул, що переносяться через площинку S за час Δt молекулами зліва направо:

$$n_1 = n^+ = \frac{1}{6}\bar{\vartheta}\left(n_0 + \frac{dn_0}{dx}\bar{\lambda}\right)\Delta S\Delta\tau \qquad (16.17)$$

Аналогічно для кількості теплоти перенесеної справа наліво:

$$n_2 = n^- = \frac{1}{6}\bar{\vartheta}\left(n_0 - \frac{dn_0}{dx}\bar{\lambda}\right)\Delta S\Delta\tau \qquad (16.18)$$

Результуючий перенос маси через площинку S за час Δt буде:

$$\Delta m = m_0 \Delta n = \frac{1}{3} \bar{\vartheta} \bar{\lambda} \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta \tau \qquad (16.19)$$

де m_0 - маса молекули, $\rho = n_0 m$ - густина газу Порівнявши (16.16) і (16.19) маємо:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\vartheta} \bar{\lambda} \qquad (16.20)$$

Поняття про вакуум.

Якщо середня довжина вільного пробігу молекул $\bar{\lambda}$ буде перевищувати лінійні розміри посудини (L), в якій вони знаходяться, то таке розрідження газу називається вакуумом. Поняття вакууму відносне:

а) низький вакуум $(\bar{\lambda} = L)$ $p = 10.13 * 10^{-1}\ Па$

б) середній вакуум $(\bar{\lambda} \geq L)$ $p = 133 * 10^{-3}\ Па$

в) високий вакуум $(\bar{\lambda} > L)$ $p = 133 * 10^{-3} - 133 * 10^{-7}\ Па$

г) надвисокий вакуум $(\bar{\lambda} >> L)$ $p = 10.13 * 10^{-8} - 10^{-13}\ Па$

Лекція 17. Реальні гази. Відхилення властивостей реальних газів від законів ідеального газу. Експериментальні ізотерми реальних газів. Сили міжмолекулярної взаємодії в газах. Рівняння Ван-дер-Ваальса і його аналіз.

В II половині XIX ст. набуває швидкого розвитку техніка сучасного фізичного експерименту, зокрема техніка одержання високих тисків. Це дало змогу відкрити значні відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеальних газів. У зв'язку з цим виникла потреба у подальшому розвитку фізичних закономірностей реальних газів, а саме встановлення рівняння стану реального газу. Відхилення властивостей реальних газів від ідеальних були відкриті у зв'язку з введенням поняття довжини вільного пробігу, у зв'язку з введенням поняття ефективного перерізу. Все це спростувало уяву про молекулу як таку, що немає структури. На необхідність врахування власного об'єму молекул вказували досліди при високих тисках. В цьому випадку необхідно враховувати також сили взаємодії між молекулами, що стають досить суттєвими при значному стисненні.

Експериментальні ізотерми реальних газів.

Англійський фізик Ендрюс в 70-х роках XIX ст. виконав серію дослідів ізотермічного стискування газів при різних тисках і температурах. Досліди проводились за такою принциповою схемою.

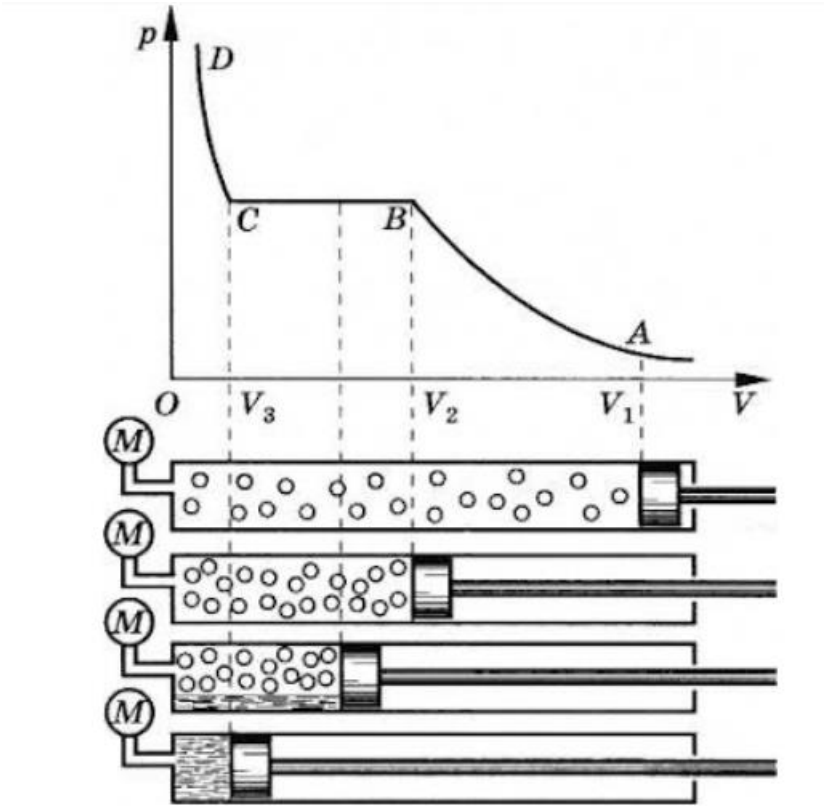


Рис.17.1

Досліджуваний газ, наприклад, CO_2 був у непрозорій товстостінній трубці сполученій з манометром. Його стискали поршнем. Опишемо поведінку вуглекислого газу при кімнатній температурі. Спочатку із зменшенням об'єму тиск газу зростає.(ділянка ab рис. 17.1) обернено пропорційно об'єму, що відповідає ізотермі Бойля-Маріотта для ідеальних газів. В точці b утворюється стан насиченої пари вуглекислоти. При подальшому зменшенні об'єму пара конденсується в рідину, а тиск залишається незмінним (ділянка bd). В точці d весь газ перетворюється в рідину. Оскільки стисливість рідин дуже мала, то останні незначні зміни об'єму ведуть до значного підвищення тиску (ділянка de). Отриманий графік є експериментальною ізотермою Ендрюса для реальних газів.

Рівняння Ван-дер-Ваальса і його аналіз.

Вперше рівняння стану реального газу було остаточно розроблено голландським фізиком Ван-дер-Ваальсом у 1873 році.

Ван-дер-Ваальс виходив з рівняння Мендєлєєва – Клапейрона для 1 моля ідеального газу.

$$PV_0 = RT \tag{17.1}$$

Модель ідеального газу нехтує власним об'ємом молекул і взаємодією молекул, в реальному газі цим нехтувати не можна.

1. Врахуємо власний об'єм молекул, що при високих тисках є суттєвим у порівнянні з об'ємом, який займає газ. Тому, щоб дістати змінну частину об'єму газу треба від усього об'єму зайнятого газом відняти сумарний об'єм молекул газу.

$$P(V_0 - b) = RT \tag{17.2},$$

де b – поправка Ван-дер-Ваальса, що визначається розмірами молекул.

2. При значному стисненні відстані між молекулами значно зменшуються, тому взаємодія між молекулами дуже посилюється. В результаті посилення взаємодії рухи молекул стають прискореними, а тому збільшується кількість зіткнень за секунду між собою та зі стінками посудини. Саме тому тиск реального газу більший ніж обчислений за рівнянням Мендєлєєва-Клапейрона.

$$(P + P_i)(V_0 - b) = RT \tag{17.3}$$

$$P_i = \frac{a}{V_0^2} \tag{17.4}$$

де P_i називають внутрішнім тиском газу, а – стала, що залежить від інтенсивності молекулярних взаємодій.

Рівняння (17.3) називають рівнянням Ван-дер-Ваальса для 1 моля реального газу.

Сталі поправки a і b визначають експериментально. Щоб знайти a в ізохорному процесі виміряний тиск $P' = P + \frac{a}{V_0^2}$ зіставляють з обчисленим за законом Шарля $P = P_0(1 + \beta t)$

Щоб отримати рівняння для деякої маси:

$$V_0 = \frac{V}{\nu} \tag{17.5}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\frac{m^2}{\mu^2}\right)\left(V - \frac{m}{\mu}b\right) = \frac{m}{\mu}RT \tag{17.6}$$

Рівняння (17.6) є рівнянням Ван-дер-Ваальса для деякої маси реального газу.

Лекція 18. Порівняння ізотерм Ван-дер-Ваальса з експериментальними ізотермами. Критичний стан. Закон відповідних станів.

Якщо на основі рівняння Ван-дер-Ваальса побудувати теоретичну ізотерму, то вона буде мати деякі відмінності від ізотерм Ендрюса. На ізотермі Ван-дер-Ваальса знаходяться характерні точки, які відповідають метастабільним станам f і g. Ділянка fcg відповідає малоймовірним станам речовини, в яких зменшення об'єму зумовлює не зростання, а спад тиску. Такі стани дуже нестійкі або нестабільні, тому в дослідах не виявляються. Ділянка bf відповідає стану перенасиченої пари. Її дістають в умовах, коли відсутні центри конденсації пари у вигляді пилинок твердої речовини. Ділянка dg відповідає стану розтягнутої рідини подібному до стану перегрітої рідини.

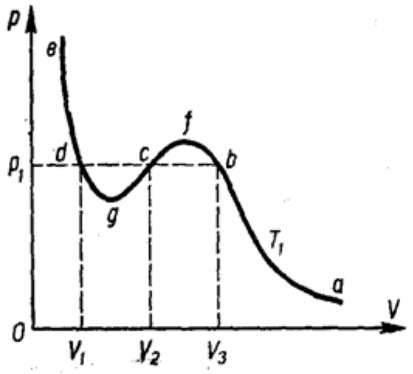


Рис. 18.1

Буває, що при температурі вищій від точки кипіння, рідина зберігає свій стан і не кипить. Це тоді, коли в об'ємі рідини відсутні центри кипіння – бульбашки повітря. З цих причин на ділянці dg статичний тиск зменшується, а кипіння рідини не настає.

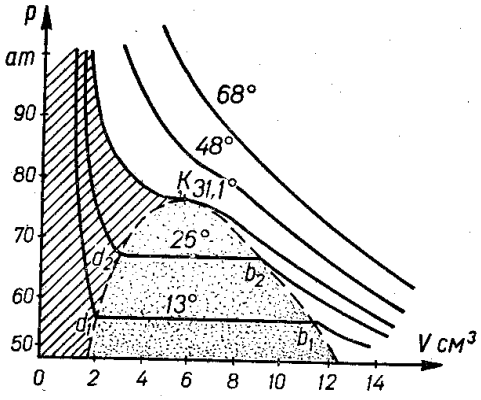


Рис. 18.2

Критичний стан.

В другій половині XIX ст. вчені в багатьох країнах світу звертаються до поглибленого експериментального та теоретичного вивчення властивостей газів та рідин і їх взаємних перетворень. В 60-х роках

XIX ст. розвинуто уяву про абсолютну температуру кипіння, тобто температуру при якій перетворюється в нуль коефіцієнт поверхневого натягу і питома теплота пароутворення дорівнює нулю. Тобто при таких температурах зникає різниця між рідиною і її газом. Це так званий критичний стан поняття про який вперше ввів Ендрюс. Якщо розглянути систему експериментальних ізотерм Ендрюса на одному графіку, то отримаємо такий малюнок. Звернемо увагу на те, що при збільшенні температури ділянка конденсації пари b_i d_i скорочується і нарешті при певній температурі і тиску вони зливаються у точці К. Ця точка відповідає критичному стану речовини. При температурі нижчій за критичну газ стисненням можна перетворити в рідину, а при вищих температурах за критичну цього неможливо добитись ніякими стисненнями. Така температура називається критичною температурою.

Параметри, які характеризують критичний стан називають критичними параметрами і позначають P_k, V_k, T_k. Це індивідуальні характеристики речовини, що залежать від властивостей її молекул. Критичні параметри можна визначити міркуючи так. Оскільки для критичного стану всі три корені рівняння Ван-дер-Ваальса рівні, то для критичної ізотерми це рівняння можна записати так:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_k}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = (V - V_k)^3 \qquad (18.1)$$

Прирівнюючи коефіцієнти при членах з однаковим степенем у рівності (18.1) дістанемо для критичного стану:

$$b + \frac{RT_k}{P_k} = 3V_k\ ;\ \frac{a}{P_k} = 3V_k^2\ ;\ \frac{ab}{P_k} = V_k^3 \qquad (18.2)$$

Звідси знаходимо:

$$P_k = \frac{a}{27b^2}\ ;\ V_k = 3b\ ;\ T_k = \frac{8a}{27bR} \qquad (18.3)$$

Відкриття критичного стану мало важливе наукове і практичне значення, а саме воно сприяло більш глибокому розумінню перетворення газів в рідину (зрідженню газів), сприяло розвитку фізики низьких температур (кріогеніка).

Якщо позначити $\frac{P}{P_k} = \pi$; $\frac{V}{V_k} = \omega$; $\frac{T}{T_k} = \tau$, то отримаємо рівняння Ван-дер-Ваальса в зведених величинах.

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau \qquad (18.4)$$

Лекція 19. Внутрішня енергія реального газу. Ефект Джоуля – Томсона. Зрідження газів і одержання низьких температур. Кріогенна техніка. Загальні властивості і структура рідин. Поверхневий шар рідини. Поверхневий натяг. Поверхнево активні речовини. Формула Лапласа. Змочування. Капілярні явища. Тиск насичених парів над меніском. Рідкі кристали.

Внутрішня енергія реального газу. Ефект Джоуля – Томсона.

Оскільки молекули ідеального газу не взаємодіють між собою, внутрішня енергія цього газу визначається сумою кінетичних енергій окремих молекул, тому залежить лише від абсолютної температури газу. Для одного моля газу

$$U = C_v T \tag{19.1}$$

Щоб визначити внутрішню енергію реального газу треба до суми кінетичних енергій молекул додати ще їх взаємну потенціальну енергію.

Внутрішню енергію реального газу знайдемо, міркуючи так. Коли газ розширюється, то при цьому виконується робота проти внутрішніх сил взаємодії молекул:

$$dA = p_i dV \tag{19.2}$$

Ця робота є мірою зміни внутрішньої енергії газу, тому

$$dU = p_i dV \tag{19.3}$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса відомо, що $p_i = \frac{a}{V_0^2}$, тому

$$dU = \frac{a}{V_0^2} dV \tag{19.4}$$

Якщо взяти невизначений інтеграл, то отримаємо:

$$U = -\frac{a}{V} + C \tag{19.5}$$

Величину сталої інтегрування С знайдемо з граничних умов. При $V \to \infty$, $\frac{a}{V_0} \to 0$ газ наближається до ідеального, тому за виразом (19.5).

$$C = U_\infty = C_v T \tag{19.6}$$

Остаточно дістанемо такий вираз для внутрішньої енергії реального газу (для одного моля):

$$U = C_v T - \frac{a}{V_0} \tag{19.7}$$

Ефект Джоуля – Томсона.

Міжмолекулярні сили взаємодії в реальних газах наочно виявляється в ефекті Джоуля – Томпсона. До цих сил треба відносити не тільки сили взаємного притягання молекул, а й сили взаємного відштовхування. Останні виявляються при таких зближеннях молекули, коли порушуються межі їх власного об'єму. Завдяки силам відштовхування зберігаються певні розміри молекул.

Внаслідок взаємодії молекули мають деяку потенціальну енергію. У процесі розширення газу, якщо домінують сили відштовхування, швидкості молекул збільшуються, інакше кажучи, потенціальна енергія сил відштовхування зменшується, а кінетична енергія збільшується, тому температура газу зростає; навпаки – коли переважають сили притягання, то з розширенням потенціальна енергія молекул збільшується, а кінетична зменшується, тому температура газу спадає. Саме такі теплові ефекти спостерігались в дослідах Джоуля і Томпсона.

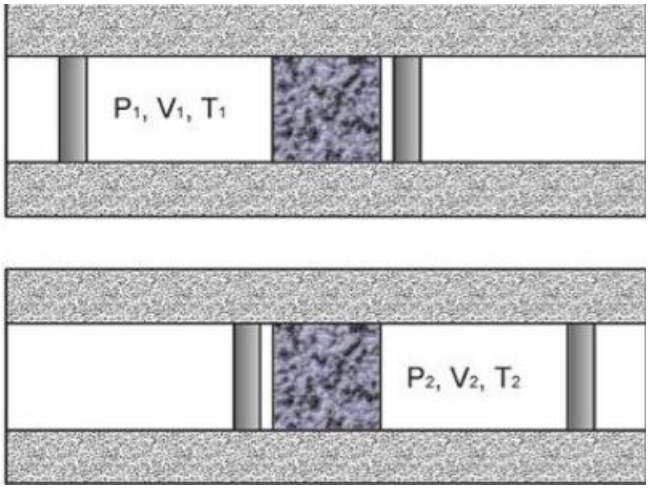


Рис. 19.1

В їхніх дослідах газ по тепло ізольованій бамбуковій трубці переходив через пористий ватний тампон з області високого тиску p_1 в область низького тиску p_2 і розширювався. В лівій частині приладу тиск підтримувався нагнітальним насосом, а в правій частині підтримувався розріджувальним насосом. Термометрами в обох частинах приладу вимірювали температуру і визначали її зміну з розширенням газу.

Досліди при кімнатній температурі показали, що майже всі гази, розширюючись, охолоджуються – спостерігався так званий позитивний ефект Джоуля-Томпсона. Виняток становили водень і гелій, які з розширенням дещо нагрівались і давали негативний ефект Джоуля-Томпсона.

Позитивний ефект Джоуля-Томпсона використовується для охолодження газів у зріджувальних машинах.

Будова і деякі властивості рідин. Діркова теорія рідкого стану.

За своїми властивостями рідини схожі як на гази, так і на тверді тіла. Так, наприклад, подібно до газів рідини набувають форми тієї посудини, в якій вони перебувають. З і іншого боку, подібно до твердих тіл рідини мало стискаються, тобто мають певний власний об'єм. Вони мають порівняно

велику густину і так само як тверді тіла, здатні чинити опір не тільки стисканню, але й розтягуванню.

Двоїстий характер властивостей рідин пов'язаний з особливостями руху їх молекул. Молекули рідини, подібно до частинок твердого тіла здійснюють коливання навколо деяких положень рівноваги. На відміну від твердих тіл, ці положення рівноваги кожної молекули не є сталими. Після деякого часу τ вони зміщуються на відстань порядку 10^{-10}м, яка визначається формулою:

$$\bar{\delta} \approx \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{N_A \rho}} \qquad (19.8)$$

n_0 - число молекул в одиниці об'єму;

τ - час релаксації.

При паралельних умовах час τ, протягом якого центр коливань молекул залишається нерухомим, має порядок 10^{-13}с. Із зниженням температури він значно понижується.

Згідно з теорією Френкеля Я.І. τ можна визначити за формулою:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \qquad (19.9)$$

де k – стала Больцмана;

T - абсолютна температура;

τ_0 - час осілого життя молекули;

E - енергія, яка потрібна для того, щоб молекула могла залишити своє місце і перейти на нове, сусіднє.

Формула (19.9) дає змогу пояснити двоїстий характер властивостей рідин відносно дії зовнішніх сил.

Якщо тривалість дії зовнішньої сили $t >> \tau$, то частинки переважно зміщуються в напрямі цієї сили і рідина виявляє властивості текучості. Навпаки, якщо $t << \tau$, то час дії сили частинки рідин не встигають змінити свої положення рівноваги , і рідина

поводить себе як пружне середовище, що чинить опір зміні не тільки об'єму, але й форми.

Дослід показує, що із зниженням температури текучість рідин зменшується. Винятком є рідкий гелій при дуже низьких температурах.

Рентгенно-стуктурний аналіз рідин показав, що при температурах, близьких до кристалізації, розміщення частинок має близький порядок, але якісно відрізняється від близького порядку у кристалі. Якщо в кристалі *близький порядок* визначається числом z, яке практично не змінюється з часом, то близький порядок в рідинах – термодинамічна величина, для якої властиві флуктуації.

Отже, досить обґрунтованим можна вважати той факт, що рідина за своєю молекулярною будовою і властивостями займає проміжне місце між твердими тілами і газоподібними станами. При високих температурах і великих питомих об'ємах властивості рідини наближаються до властивостей газів, при температурах, що наближаються до точки кристалізації, і малих питомих об'ємах багато властивостей рідини подібні до твердого тіла.

Часом τ визначаються середні швидкості переміщення молекул в рідинах. За час τ молекула переміщується в середньому на відстань $\bar{\delta}$. Звідси середня швидкість переміщення молекул:

$$\bar{\upsilon} = \frac{\bar{\delta}}{\tau} \quad ; \qquad \bar{\upsilon} = \frac{\bar{\delta}}{\tau_0} \exp\left(-E/kT\right) \tag{19.10}$$

Середня швидкість молекул невелика.

Приклад. Для води H_2O при T_k вона приблизно в 20 разів менша, ніж середня швидкість молекул водяної пари при тій самій температурі.

Явища дифузії , теплопровідності внутрішнього тертя в рідинах.

У рідинах так же, як і в газах, у випадку порушення просторової однорідності густини, температури або швидкості впорядкованого руху виникають явища переносу – дифузія, теплопровідність і внутрішнє тертя. Ці процеси тісно пов'язані з тепловим рухом молекул рідин і підлягають тим самим диференціальним законам Фіка, Фур'є і Ньютона, що і відповідні процеси в газах. Тобто

$$dM = -D\left(\frac{d\rho}{dt}\right) dS d\tau \tag{19.11}$$

Звідси маємо, що $D = \frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}$

$$dQ = -K\left(\frac{dT}{dz}\right)dSd\tau \qquad (19.12)$$

Звідси маємо, що $K = \frac{1}{3}\rho\bar{\upsilon}\bar{\lambda}C_v$

$$dF = -\eta\left(\frac{d\upsilon}{dz}\right)dS \qquad (19.13)$$

Звідси м*аємо, що* $\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{\upsilon}\bar{\lambda}$

Коефіцієнт дифузії D у хімічно однорідній рідині виражається формулою:

$$D = \frac{1}{6}\bar{\upsilon}\bar{\delta} \qquad (19.14)$$

або $$D = \frac{1}{6}\frac{\overline{\delta^2}}{\tau_0}\exp\left(-E/kT\right) \qquad (19.15)$$

Теплопровідність. В рідинах середню відстань між молекулами можна порівняти з розмірами самих молекул. А $W_K=W_П$ взаємодії. В процесі теплопровідності рідин відбувається перенесення внутрішньої енергії внаслідок зіткнень молекул . Для одноатомних рідин

$$K= \rho\, C_v \nu L \qquad (19.16)$$

де C_V – теплоємність при V=const;

ρ – густина рідини;

ν – швидкість поширення звуку в рідинах;

L – середня відстань між молекулами рідини.

При підвищенні температури теплопровідність зменшується.

Внутрішнє тертя. В області високих температур, близьких до критичної, тепловий рух у рідині має такий самий характер, як і в газах. Отже, в цьому випадку виникнення внутрішнього тертя можна пояснити так само як і в газах. У рідинах при температурах близьких до кристалізації, імпульси молекул не залишаються сталими, оскільки вони коливаються навколо тимчасових положень рівноваги. Тому розглядати в'язкість рідини як результат переносу їх впорядкованого руху не можна. При зростанні Т в газах η зростає, а в рідинах – зменшується.

В 1913 р. Бачинський О.Г. показав, що η залежить від густини і визначається формулою:

$$\eta = \frac{C_2}{\frac{1}{\rho} - C_1} = \frac{C_2}{V - C_1} \qquad (19.17)$$

де V – питомий опір рідини

C_1,C_2 - сталі коефіцієнти, які залежать від хімічної природи рідини.

Величину $1/\eta$ називають текучістю рідини.

Залежність η від температури і тиску має складний характер, причому

$$\eta \sim \frac{1}{u_0} \tag{19.18}$$

де $u_0 = \frac{u}{F}$ - рухливість молекули,

u – швидкість, якої набуває молекула під дією зовнішньої сили F.

За Ейнштейном рухливість:

$$u_0 \sim \frac{D}{kT} \tag{19.19}$$

Отже,

$$\eta \sim \frac{T}{D}\ ,\ \eta \sim T\exp\left(E/kT\right) \tag{19.20}$$

Одержана залежність показує, що з підвищенням температури, особливо при низьких температурах, в'язкість рідини швидко зменшується, в той час як для газів η зростає пропорційно $\sqrt{T}$.

В'язкість рідини швидко зростає із збільшенням тиску. Це пояснюється збільшенням енергії активації і відносним зростанням часу релаксації.

Поверхневий натяг рідин. Поверхнево активні речовини. Адсорбція. Змочування. Капілярні явища.

Поверхневий натяг рідин.

Розглянемо питання про енергію поверхневого шару рідини. Частинки цього шару мають кінетичну енергію теплового руху і потенціальну енергію, обумовлену силами міжмолекулярної взаємодії. Середня кінетична енергія частинок визначається температурою. У випадку рівноважного стану, температура стала в усьому об'ємі рідини. Тому, в середньому, кінетичні енергії молекул поверхневого шару і молекул, що перебувають всередині об'єму рідини, однакові. По іншому веде себе потенціальна енергія. При переході молекул з внутрішніх частин рідини на її поверхню вони повинні виконати роботу проти напрямлених всередину рідини сил

притягання з боку інших частинок рідини. Ця робота витрачається на збільшення потенціальної енергії молекул, які переходять у поверхневий шар. Тому частинки цього шару мають більшу потенціальну енергію, ніж частинки всередині рідини. Сила поверхневого натягу визначається співвідношенням:

$$F = \alpha l \qquad (19.21)$$

Коефіцієнт пропорційності α називають *коефіцієнтом поверхневого натягу рідини.*

Коефіцієнт поверхневого натягу чисельно дорівнює силі, яка діє на одиницю довжини контуру, що обмежує поверхню рідини. Ця сила викликана взаємним притяганням між молекулами поверхневого шару. Тому вона напрямлена по дотичній до поверхні рідини і перпендикулярно до контуру. В Міжнародній системі одиниць - СІ коефіцієнт поверхневого натягу вимірюється в Н*/м,* в системі СГС—у *дин/см.*

Коефіцієнт поверхневого натягу α залежить від хімічного складу рідини та від її температури. З підвищенням температури α зменшується і перетворюється в нуль, при критичній температурі. Дослідження цієї залежності дало змогу зробити важливий висновок щодо існування критичної температури. Слід зазначити, що між поверхневим шаром рідини і пружною плівкою є істотна відмінність. Натяг звичайної пружної плівки прямо пропорційний її деформації і дорівнює нулю при деякій скінченій площі поверхні плівки. Поверхневий натяг у рідинах не залежить від розмірів вільної поверхні, тобто намагається скоротити її до нуля. Ця своєрідність властивостей рідинних плівок пояснюється тим, що при ізотермічному розтягуванні або стисканні таких плівок змінюється число молекул, що міститься в них, а середня відстань між молекулами не змінюється. Тому не змінюються і сили міжмолекулярної взаємодії, що визначають величину поверхневого натягу.

Знайдемо вираз для вільної енергії поверхневого шару рідини.

Зміна вільної енергії системи ΔF дорівнює роботі $A'_{ізот}$, яку виконують над системою зовнішні сили в оборотному ізотермічному процесі:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = A'_{ізот} \qquad (19.22)$$

Для обчислення роботи $A'_{ізот}$ скористаємося схемою, зображеною на (рис.1, *б).* При переміщенні межі плівки *аб* на відстань *dx* зовнішня сила *f* виконує роботу

$$\delta A' = fdx = 2\alpha l dx$$

Добуток $2l \cdot dx$ являє собою збільшення площі вільної поверхні рідинної плівки dS. Тому

$$dA' = \alpha dS \qquad (19.23)$$

Повна робота A', виконана зовнішніми силами при зміні площі плівки від S_1 до S_2, дорівнюватиме:

$$A' = \int_{S_1}^{S_2} \alpha dS \qquad (19.24)$$

У випадку ізотермічної зміни площі α = const і

$$A_{ізот}' = \alpha (S_2 - S_1) \qquad (19.25)$$

$$E_2 - E_1 = \alpha (S_2 - S_1) \qquad (19.26)$$

Зміна вільної енергії поверхневого шару рідини дорівнює добутку її коефіцієнта поверхневого натягу на зміну площі поверхні.

З (14.4.6) випливає, що

$$\Delta E = \alpha \Delta S \qquad (19.27)$$

Отже, коефіцієнт поверхневого натягу чисельно дорівнює вільній енергії поверхневого шару, площа якого дорівнює одиниці. Тому його можна, вимірювати в одиницях СІ — у *дж/м*^{2}, з в системі СГС—в *ерг/см*^{2}.

Поверхнево - активні речовини. Адсорбція.

Розчинення в рідині різних домішок викликає зміну поверхневого натягу. Це особливо помітно у тих випадках, коли сили взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинника дуже відрізняються від сил взаємодії між молекулами розчинника. Якщо останні більші, ніж перші, то молекули розчиненої речовини, які слабо взаємодіють .з молекулами розчинника, «виштовхуються» останніми у поверхневий шар. Концентрація молекул розчиненої речовини у поверхневому шарі буде більшою від концентрації їх в об'ємі рідини. Адсорбція молекул газу або рідини може відбуватися також і на поверхні твердого тіла, яке контактує з газом або рідиною (наприклад, на поверхні активованого вугілля).

Речовини, які збираються у поверхневому шарі при розчиненні їх у рідинах, називають *поверхнево-активними речовинами,* а явище підвищеної концентрації молекул цих речовин у поверхневому шарі розчинника називають *адсорбцією.* Поверхнево-активними речовинами щодо води є більшість органічних речовин: жирні

кислоти, їх солі, спирти, ефіри тощо. Поверхнево-активні речовини викликають зменшення поверхневого, натягу.

Якщо сили взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинника більші за сили взаємодії між молекулами розчинника (наприклад, у випадку розчину цукру у воді), то спостерігається зворотне явище—концентрація молекул розчиненої речовини в поверхневому шарі виявляється меншою, ніж в основному об'ємі розчину. Таке явище називають *від'ємною адсорбцією.*

Поверхнево-активні речовини практично повністю концентруються у поверхневому шарі розчинника. Така картина спостерігається, наприклад, при введенні у воду жирних кислот. Молекули цих кислот являють собою довгий ланцюжок, кінці якого по-різному взаємодіють з молекулами води. Кінець, який містить в собі групу СООН, сильно взаємодіє з молекулами води (гідрофільний кінець молекули жирної кислоти). Кінець, який містить групу СНз, слабо взаємодіє з молекулами води (гідрофобний кінець молекули). Тому молекули жирних кислот, виштовхуючись у поверхневий шар води, розташовуються у ньому вертикально так, що кінці з групою СООН виявляються зануреними у воду, а кінці з групою CH_3 виступають над поверхнею рідини.

Якщо концентрація жирної кислоти у воді настільки мала, що площа вільної поверхні, яка припадає на одну молекулу жирної кислоти, значно менша за поперечний переріз однієї молекули, він наближено дорівнює (2 — 2,4) • 10^{19} м ^{2}, то поверхневий натяг практично дорівнює поверхневому натягу чистої води. Із збільшенням вмісту жирної кислоти у воді концентрація молекул кислоти в поверхневому шарі зростає доти, поки вони не утворять суцільний мономолекулярний шар. При цьому поверхневий натяг зменшується. Подальше збільшення кількості жирної кислоти призводить до виникнення двох і більшої кількості мономолекулярних шарів, а коефіцієнт поверхневого натягу наближається до його значення для жирної кислоти. Адсорбція у поверхневому шарі супроводжується збільшенням його в'язкості. Це пояснюється тим, що занурені в розчинник активні кінці молекул адсорбованої речовини притягають до себе молекули розчинника, концентруючи молекули рідини навколо себе. Збільшення в'язкості поверхневої плівки підвищує її міцність. Так, наприклад, в'язкість тонких плівок мильної води значно більша за в'язкість чистої води, завдяки чому ці плівки мають порівняно більшу стійкість. Мильні бульбашки можуть ковзати одна по одній, не зливаючись. Цим також пояснюється стійкість піни.

Поверхнево-активні речовини набули широкого застосування у техніці різання металів, бурінні гірських порід, флотаційних процесах тощо. Адсорбуючись на поверхні металу або гірської породи, молекули поверхнево-активних речовин проникають у середину мікротріщин. Адсорбований шар сприяє дальшому збільшенню тріщин у глибину тіла. Тому руйнування твердого тіла у присутності поверхнево-активних речовин відбувається при менших зовнішніх зусиллях.

Змочування і капілярні явища.

Досліди показують, що вільна поверхня рідини поблизу стінок посудини, взагалі кажучи, викривлена і має вигляд, показаний на рис.19.3. Викривлену вільну поверхню рідини називають *меніском.* Для характеристики меніска вводять *крайовий кут* θ між змоченою поверхнею стінки і меніском у точках їх перетину. Якщо $\theta < 90^{\circ}$ (рис.19.3, *а),* кажуть, що рідина *змочує* стінку, якщо $\theta > 90^{\circ}$ (рис.19.3, *б),* то кажуть, що рідина *не змочує* стінку.

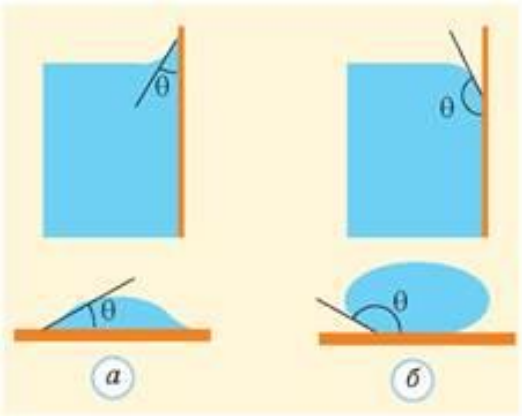


Рис. 19.3

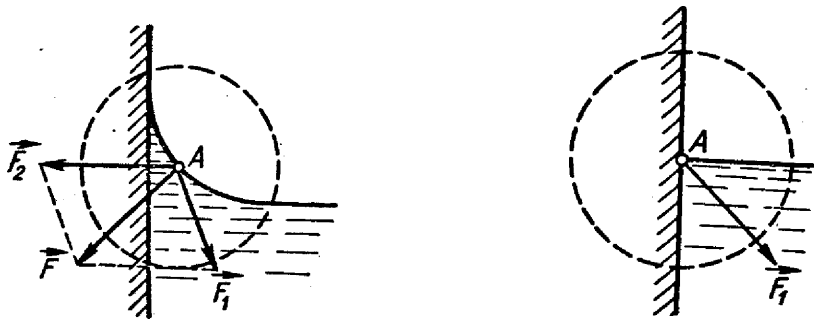
Викривлення поверхні рідини і поява меніска викликані тим, що молекули рідини, які перебувають поблизу стінки посудини або іншого твердого тіла, взаємодіють не тільки одна з одною, а й з частинками твердого тіла. Розглянемо довільну молекулу *А* поверхневого шару рідини, що перебуває поблизу плоскої стінки посудини (рис 19.3.). Її сферу молекулярної дії показано на рисунку пунктиром.

Позначимо через F_1 результуючу силу притягання молекули *А* всіма іншими молекулами рідини, а через F_2 - силу притягання її частинками стінки.

З міркувань симетрії зрозуміло, що сила F_2 напрямлена перпендикулярно до стінки. Напрям сили F_1 залежить від форми

меніска і положення молекули А відносно стінки. У найпростішому випадку плоского меніска ця сила напрямлена під кутом 45° до стінки, якщо молекула А перебуває біля самої стінки (рис.19.4).

Вага молекули дуже мала порівняно з силами F_1 і F_2.



Напрям сили F залежить від напряму сили F і співвідношення між величинами сил F_1 і F_2.

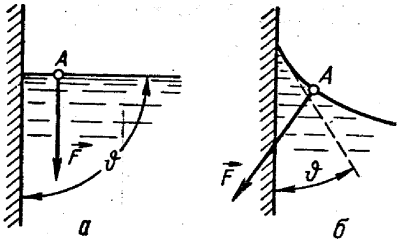


Рис. 19.4

Можливі три таких випадки (рис.19.4):

а) сила F паралельна поверхні стінки, поверхня рідини плоска і $\vartheta = 90°$ (рис.19.4, а);

б) сила F напрямлена в бік стінки, тобто сили притягання молекули А частинками стінки переважають сили притягання її з молекулами рідини. У цьому випадку рідина має вгнутий меніск $\vartheta < 90°$, тобто рідина *змочує* стінку (рис.19.5,б).

Завдяки дії сил поверхневого натягу викривлений поверхневий шар чинить на рідину тиск Δp додатковий по відношенню до зовнішнього тиску *p*. У цьому випадку існує аналогія з дією розтягнутої пружної оболонки

(наприклад, гумової камери) на газ, що міститься всередині неї.

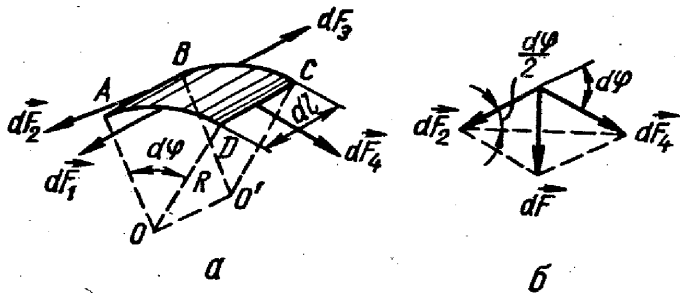


Рис. 19.5

Знайдемо вираз для тиску Δp у найпростішому випадку, коли меніск має форму циліндричної поверхні з сталим радіусом кривизни R. Розглянемо нескінченно малий елемент поверхневого шару *ABCD,* вирізаний вздовж твірної циліндра (рис.19.5, *а*). На цьому ж рисунку показано сили, що діють

на елемент *ABCD* з боку іншої частини поверхневого шару, причому

$$dF_2 = dF_4 = \alpha d$$

і $$dF_1 = dF_3 = \alpha R d\varphi$$

Легко бачити, що рівнодійна сил dF_1 і dF_3 дорівнює нулю, бо ці сили чисельно рівні і напрямлені у протилежні сторони. Сила dF_2 напрямлена перпендикулярно до площини AOB, а dF_4 — перпендикулярно до площини COD. Отже, кут між цими силами дорівнює $(\pi - d\varphi)$ і їх рівнодійна відмінна від нуля. З рис.19.5, *б* видно, що

$$dF = 2dF_2 \sin\frac{d\varphi}{2} = 2\alpha dl \sin\frac{d\varphi}{2}$$

Оскільки при малих кутах $$\sin\frac{d\varphi}{2} = \frac{d\varphi}{2}$$

то $$dF = \alpha dl\, d\varphi = \frac{\alpha}{R} dl\, R d\varphi = \frac{\alpha}{R} dS \qquad (19.28)$$

де $dS = dlRd\varphi$ — площа поверхні *ABCD.* Сила dF перпендикулярна до поверхні елемента *ABCD* і напрямлена до осі її кривизни *00'.* Ця сила викликає появу додаткового тиску Δp

$$\Delta p = \frac{dF}{dS} = \frac{\alpha}{R} \qquad (19.29)$$

П. Лаплас довів, що додатковий тиск, який чинить на рідну поверхневий шар довільної форми,

$$\Delta p = \alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (19.30)$$

R_1 і R_2 - радіуси кривизни двох перпендикулярних нормальних перерізів M_1N_1 і M_2N_2 поверхні у розглядуваній точці А (рис.19.6).

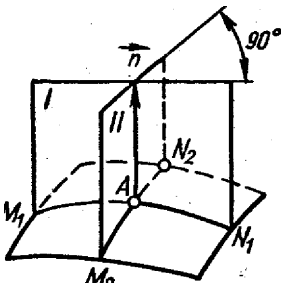


Рис. 19.6

У формулі (19.30) радіус кривизни R_1 або R_2 вважається додатним, якщо центр кривизни відповідного перерізу лежить всередині рідини. У противному разі радіус кривизни перерізу вважається від'ємним. Отже, додатковий тиск $\Delta p > 0$, якщо меніск опуклий, і $\Delta p < 0$, якщо він угнутий.

Формула (19.31) є окремим випадком (19.30), бо біля нормального перерізу циліндричної поверхні, перпендикулярного до осі. $R_1=R$, а для нормального перерізу, що проходить через вісь $R_2 = \infty$

У випадку плоскої поверхні $R_1 = R = \infty$ додаткового тиску немає. Для сферичної поверхні $R_1 = R_2 = R_3$

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{R} \qquad (19.31)$$

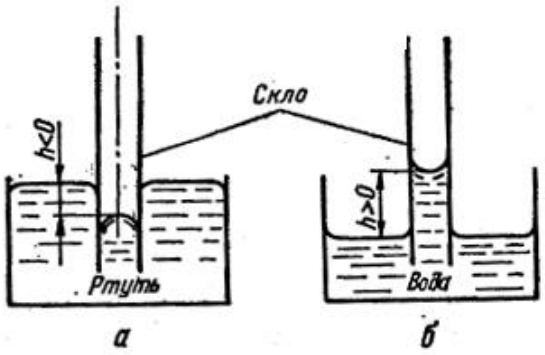


Рис.19.7

Таким є надлишковий тиск всередині бульбашки газу радіуса R, яка знаходиться в рідині поблизу її поверхні. Надлишковий тиск в середині мильної бульбашки такого самого радіуса вдвічі більший, тому що він викликаний дією обох поверхневих шарів тонкої сферичної мильної плівки:

$$\Delta p = \frac{4\alpha}{R} \qquad (19.32)$$

Рівень рідини у вузьких посудинах (капілярах) відрізняється від рівня рідини в сполученій з ними широкій посудині. Рівень рідини в капілярі, нижче, ніж в посудині(рис.19.7,а), коли рідина не змочує стінки капіляра. Він вищий, ніж у посудині, коли рідина змочує стінки капіляра (рис.19.7, б). Ці явища викликані великою кривизною меніска рідини в капілярі, а отже, великим додатковим тиском $\Delta p_к$. У широкій посудині поверхня рідини практично плоска і додатковий

тиск дорівнює нулю. Тому відмінність у рівнях рідини в капілярі і в посудині визначається тільки тиском Δp_k. Алгебраїчна сума тиску Δp_k і гідростатичного тиску надлишкового стовпа h рідини в капілярі повинна дорівнювати нулю:

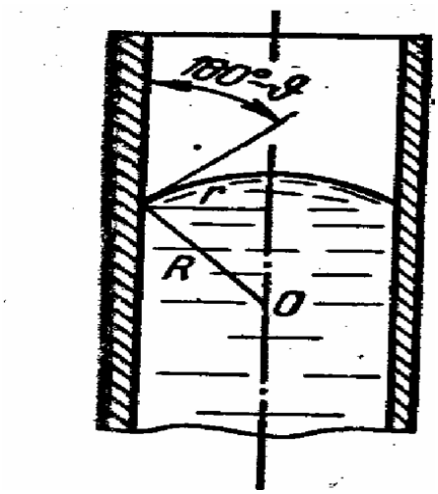


Рис. 19.8

$\Delta p_k + \rho g h = 0$, де ρ - густина рідини.

Отже, висота підняття рідини в капілярах

$$h = -\frac{\Delta p_k}{\rho g} \qquad (19.33)$$

Якщо капіляр являв собою круглу циліндричну трубку з радіусом r каналу, то меніск має сферичну форму.

Як видно з рис. 9 радіус меніска

$$R = \frac{r}{\cos(180^0 - \vartheta)} = -\frac{r}{\cos\vartheta} \qquad (19.34)$$

Додатковий тиск Δp і висота h підняття рідини у круглому капілярі відповідно дорівнюють:

$$\Delta p_k = \frac{\alpha}{R} = -\frac{2\alpha\cos\vartheta}{\delta} \qquad (19.35)$$

$$h = \frac{2\alpha\cos\vartheta}{r\rho g}$$

У випадку, коли капіляр має форму вузької щілини з сталою товщиною δ,

меніск має циліндричну форму причому його радіус

$$R = -\frac{\delta}{2\cos\vartheta} \qquad (19.36)$$

Тому Δp_k і h можна подати так:

$$\Delta p_k = \frac{\alpha}{R} = \frac{2\alpha\cos\vartheta}{\delta}$$

і

$$h = \frac{2\alpha\cos\vartheta}{\delta\rho g} \qquad (19.37)$$

Капілярні явища відіграють велику роль у природі і техніці. Так, наприклад, вологообмін у ґрунті здійснюється за рахунок підняття води по дуже тонких капілярах. Тому оранка ґрунту, під час якої руйнуються ці капіляри, сприяє збереженню в ньому вологи. Прикладами капілярних процесів є процеси підняття рідини по ґнотах, всмоктування вологи гігроскопічними тілами тощо.

На явищі змочування рідиною одних твердих тіл і незмочуванні інших ґрунтується флотаційний метод збагачення руди. Принцип

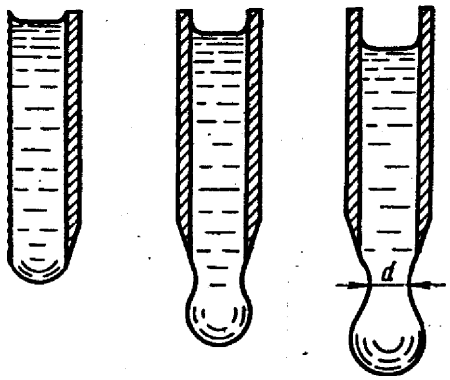


Рис. 19.9

флотації полягає ось у чому. Подрібнена порода, яка містить частинки руди і некорисні домішки (“пуста” порода), переміщується з рідиною, яка змочує тільки частинки «пустої» породи. Через цю суміш продувається повітря. Пухирці повітря «прилипають» до частинок руди, які не змочуються рідиною, і виносять їх на поверхню. Частинки «пустої» породи, до якої пухирці повітря не прилипають, поступово осідають на дно.

Захист металевих поверхонь від корозії за допомогою масляних плівок базується на незмочуванні водою жирних поверхонь. Одяг, який не промокає, виготовляється з тканин, що не змочуються водою. Навпаки, при фарбуванні важливо, щоб поверхня тіла добре змочувалася барвником.

Існує ряд експериментальних методів визначення коефіцієнтів поверхневого натягу рідин. Один з них полягає в тому, що при повільному витіканні рідини з круглої трубки вага краплі P у момент відриву дорівнює силі поверхневого натягу, що діє по колу «шийки» краплі:

$$P = \alpha \pi d \qquad (19.38)$$

де d -діаметр «шийки» краплі.

У досліді вимірюється число крапель, що утворилися при витіканні з трубки певного об'єму V рідини. Домножуючи обидві частини формули (19.38) на *n*, дістанемо:

$$nP = n\,\alpha \pi d \qquad (19.39)$$

У лівій частині рівності маємо загальну вагу крапель, яка дорівнює

$$nP = V\rho\, g$$

де ρ - густина рідини.

З останніх двох формул випливає:

$$\alpha = \frac{V\rho g}{\pi dn} \qquad (19.40)$$

Діаметр d «шийки» краплі визначають або фотографуванням процесу відривання крапель, або спостереженням його у тіньовій проекції.

Інші методи визначення α базуються на вимірюванні сили, необхідної для відриву кільця або пластини від поверхні рідини, що їх

змочує, на вимірюванні висоти підняття рідини в капілярах, тиску всередині газового пухирця тощо.

Тиск насиченої пари над викривленою поверхнею рідини. Кипіння.

Насиченою парою називають пару, що перебуває в динамічній рівновазі зі своєю рідиною і газом, які мають однаковий хімічний склад.

Неперервно відбувається два процеси, які компенсують один одного – випаровування рідин і конденсація пари .

Кипіння – процес інтенсивного випаровування рідини не тільки з вільної поверхні а й по всьому об'єму рідини всередину бульбашок пари ,які при цьому утворюються.

Тиск p всередині бульбашки (в рідині), являє собою суму

$$p = p_a + \rho g h + \frac{2\alpha}{r} \qquad (19.41)$$

де r – радіус бульбашки пари ;

h – відстань від його центра до поверхні рідини;

ρ - густина рідини;

α - коефіцієнт поверхневого натягу рідини.

Ріст бульбашок пари, тобто кипіння рідини ,можливе лише в тому випадку , коли температура рідини є такою , що тиск p_n насиченої пари всередині бульбашки більший від тиску p, тобто

$$p_n \geq p_a + \rho g h + \frac{2\alpha}{r} \qquad (19.42)$$

Температура рідини , при якій тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску, називають *температурою кипіння.*

Якщо кипіння рідини відбувається при сталому тиску p, то її температура також залишається постійною.

Лекція 20. Аморфні і кристалічні тіла. Дальній порядок в кристалах. Монокристали і полікристали. Анізотропія фізичних властивостей монокристалів. Основні характеристики кристалів.

Тверді тіла.

В фізиці важливе місце належить дослідженню властивостей твердого тіла. Практичне значення, яке мають в наш час тверді тіла привело до виникнення потужного напрямку сучасної фізики – фізики

твердого тіла, тобто науки про будову і властивості твердих тіл та пов'язаних з ними фізичних явищ.

Сучасний науково-технічний прогрес в значній мірі спирається на використання різноманітних твердих тіл. Світ сучасної техніки, виробництва, транспорту, будівництва заснований на застосуванні різноманітних конструкційних матеріалів: тисячі марок сталі, сплави, полімери, композитні матеріали, напівпровідники та надпровідники, тисячі різних кристалів, ізолятори, магнітні матеріали – все це тверді матеріали.

На важливість фізики твердого тіла вказує той факт, що майже половина фізиків світу зайняті в дослідженнях проблем фізики твердого тіла.

Тверді тіла дуже поширені в природі. Біля 95% земного покрову складають тверді тіла, відкрито біля 3000 кристалічних тіл в природі – мінералів, в лабораторіях синтезовано десятки тисяч неорганічних та органічних кристалів.

Тверді тіла поділяють на дві великі групи: кристали та аморфні тіла.

Кристалічні тіла. Більшість твердих тіл в природі складаються з кристалічних тіл. Кристал – це грецьке слово, що означає лід. Всі інші тіла, які за своєю зовнішньою формою нагадували лід почали називати кристалами.

Кристалам властива правильна геометрична форма, яка обумовлена існуванням кристалічної гратки, тобто строго геометрично впорядковане розміщення субкристалічних частинок (атомів, молекул, іонів), з яких складаються кристали. Кристалічна будова кристалів обумовлює їх фізичні властивості.

Кристалам властивий дальній і ближній порядок. Про ближній порядок йшла мова при вивчені рідини. Дальній порядок полягає в тому, що кожному кристалу властива – елементарна кристалічна гратка. Ця гратка багато раз повторюючись складає певний кристал і обумовлює в ньому наявність дальнього порядку у всьому кристалі.

Кристали мають точку плавлення. Тобто якщо нагрівати кристал, то при певній температурі він почне плавитись і при цьому його температура буде деякий час залишатись сталою – до тих пір поки не розплавиться повністю увесь кристал.

Кристалічна структура пояснює анізотропні властивості кристалу. Внаслідок нерівномірного заповнення об'єму кристалу субкристалічними частинками в кристалі виникає залежність фізичних властивостей (механічних, теплових, електричних,

оптичних тощо) від напрямку. Якщо в кристалі провести прямі лінії, то на них буде припадати різна кількість субкристалічних частинок, а це буде приводити до анізотропії, тобто залежності фізичних властивостей від певного напрямку в кристалі.

Наявність анізотропії є одна з головних ознак кристалів.

Монокристали і полікристали.

Кристалічні тіла поділяють на монокристалічні та полікристалічні. Більшість кристалічних тіл, що знаходять в природі – це полікристалічні тіла. Разом з тим в природі знаходять і монокристалічні тіла, але рідко. Це монокристали гірського кришталю, алмази, смарагди, рубіни тощо.

Разом з тим сучасний НТП широко спирається на використання різноманітних монокристалів і в зв'язку з цим в спеціальних лабораторіях, фабриках налагоджено промислове виробництво монокристалів. Це в першу чергу торкається монокристалів кремнію з якого виготовляють елементи сучасних комп'ютерів (інтегральні схеми, процесори, засоби пам'яті тощо), монокристали кварцу (для потреб електроніки, радіо – телебачення, ультразвукової техніки, аудіотехніки тощо), кристали рубіну (для лазерної техніки, для годинників). Величезна кількість монокристалів вирощується для потреб сцинтиляційної техніки, так, наприклад, для потреб електромагнітного калориметра детектора CMS Великого адронного колайдера було виготовлено більш ніж 80000 монокристалів вольфраму та свинцю.

В різних країнах світу, в тому числі і в Україні, налагоджено виробництво синтетичних алмазів, які використовуються в машинобудівництві.

Полікристалічні тіла складаються з великої кількості дрібних монокристалів, які зорієнтовані в різні боки і тому в цілому полікристал не виявляє анізотропних властивостей, він ізотропний, тобто має однакові фізичні властивості в різних напрямках.

Аморфні тверді тіла.

До твердих тіл відносять також речовини у яких відсутня кристалічна гратка. Такі речовини називають аморфними.

До аморфних тіл відносять – смолу, янтар, опал, скло, полімери.

Зауважимо, що поділ твердих тіл на кристалічні та аморфні є в деякому розумінні уявними. Одні й ті ж речовини можуть бути як в кристалічному стані (наприклад, кристалічний кварц) так і в аморфному стані (плавлений кварц), полімери тощо.

Аморфні тіла за своєю структурою нагадують переохолоджені рідини. Типовим прикладом аморфних тіл є скло. При охолоджені атоми не встигають утворити кристалічну гратку. Тому для аморфних тіл встановлено термін – склоподібні.

У аморфних тіл відсутній дальній порядок і є лише ближній порядок. За своєю молекулярною будовою аморфні тіла займають проміжне місце між рідинами і кристалами.

Аморфні тіла ізотропні – вони мають однакові властивості у різних напрямках. У аморфних тіл відсутня точка плавлення.

Цікаво відмітини, що в останній час важливого практичного застосування набувають аморфні метали (аморфне скло). Його одержують шляхом швидкого охолодження деяких видів металевих сплавів.

Металеве скло має цікаві механічні та магнітні властивості, що знаходять використання на практиці.

Типи кристалічних граток. Класифікація кристалів за типом міжмолекулярних зв’язків.

При охолодженні рідин за принципом мінімуму потенціальної енергії взаємодіючих субкристалічних частинок, утворюються кристалічні гратки:

- Іонна (гетерополярна) гратка
- Атомна (гомеополярна) гратка
- Молекулярна гратка
- Металева гратка

Іонна (гетерополярна) гратка . Іонну гратку утворюють іони, які розміщуються у вузлах гратки. Типовим прикладом іонної гратки є гратка кристалу NaCl – має примітивну кубічну гратку. У вузлах NaCl розміщені додатній іон Na і від’ємний іон Cl. Між іонами існує електростатична взаємодія.

Нейтральний атом Na має один валентний електрон, який він віддає хлору, виникають іони і між ними починає діяти іонний зв'язок. Цей зв'язок дуже сильний, а тому іонні кристали мають високу температуру плавлення і погано розчиняються.

Типовими іонними кристалами є CaF_2, C_5Cl, MgO, LiF та інші.

Атомна (гомеополярна) гратка. Атомна гратка обумовлена особливими гомеополярними, ковалентними зв’язками. При взаємодії двох атомів електрони на зовнішній оболонці починають рухатись навколо ядер атомів по спільній орбіті.

Типовим прикладом атомних кристалів є алмаз. Він має гранецентровану кубічну кристалічну гратку. Кристали алмазу мають велику твердість, міцність і крихкість. В графіті, який також складається атомів, вуглецю атоми розташовані шарами і зв’язки між ними не міцні.

Молекулярні кристали.

В молекулярних кристалах в вузлах кристалічної гратки розташовані молекули. Прикладом молекулярних кристалів можуть бути зріджені гази O_2, N_2, аргон, ксенон, нафталін тощо. Між молекулами в цих кристалах діють сили Ван-дер-Ваальса. Це сили взаємодії електричних диполей. Такий зв'язок не міцний.

В деяких твердих тілах можуть одночасно існувати декілька видів зв’язків, як наприклад, у графіті, в якому є гомеополярний, металевий зв'язок, а також між шарами діють сили Ван-дер-Ваальса.

У молекулярних кристалів низька температура плавлення, сильна стисливість, а також великий коефіцієнт теплового розширення.

Металева гратка В металах існує металевий зв'язок. У вузлах кристалічної гратки металів знаходяться додатні іони, а електрони у вигляді електронного газу заповнюють увесь об’єм металу.

Металевий зв'язок по усіх напрямках однаковий. Метали мають щільну упаковку, а також підвищену густину. Вони характеризуються пластичністю створюють опір розтягу.

В металах існує три типи кристалічних граток:

- Об’ємноцентрована кубічна гратка (залізо, хром, молібден);
- Гранецентрована кубічна гратка (срібло, золото);
- Гексогональна (цинк, магній, кобальт).

Внаслідок існування в металах вільних електронів вони мають високу еластичність, а також високу електропровідність і теплопровідність.

Лекція 21. Симетрія кристалів. Типи кристалічних ґраток. Класифікація кристалів за типом міжмолекулярних зв'язків. Дефекти в кристалах. Міцність кристалів і теплові властивості твердих тіл. Теплоємність твердих тіл. Закон Дюлонга і Пті. Поняття про квантову теорію теплоємності.

Основні характеристики кристалів. Симетрія кристалів.

Одним із центральним понять, на якому ґрунтується наука про кристали – є поняття симетрії.

Класифікація кристалів, пояснення їх фізичних властивостей можлива лише на основі вивчення симетрії кристалів.

Підкреслимо, що поняття симетрії пронизує наше життя, воно широко використовується в сучасній фізиці. Видатний український природодослідник В. Т. Вернадський підкреслював: «Почуття симетрії і реальний намір її відобразити в побуті і житті існувало у людства з палеоліту».

В загальному розумінні поняття симетрії пов'язано з ідеєю порядку, впорядкованості, гармонії. Просторова симетрія розглядає дзеркальне відбиття, повороти, трансляції. Саме ці форми симетрії поширені в науці про кристали.

Критеріями ступеня симетричності є елементи симетрії

- Вісь симетрії
- Площина симетрії
- Центр симетрії

Віссю симетрії називають уявну пряму, при повороті навколо якої на 360^0 кристал (або його гратка) декілька разів суміщаються самі з собою. Число таких суміщень визначає порядок осі. В науці про кристали були встановлені осі симетрії 2,3,4,5,6 порядків. Доводилась неможливість існування осі симетрії п'ятого порядку. Разом з тим, в 60 х роках XX ст. були відкриті речовини, в яких було встановлено існування осей п'ятого порядку. Ці речовини назвали квазікристалами. Площиною симетрії називають площину, як розділяє кристал на дві частини, кожна з яких є дзеркальним відображенням одна одної.

Центром симетрії називають точку, що знаходиться в середині кристала, в якій перетинаються всі осі симетрії. Кожний кристал має свої елементи симетрії.

Для кристалів встановлені певні закони:

- Грані кристалів є площинами, а ребра – прямими лініями

- Кути між відповідними гранями та ребрами кристалу залишаються сталими для кристалів одного типу

Перетин ребер кристалу створює точку кристалічної гратки – вузол. В вузлах кристалічної гратки знаходяться атоми, або іони, чи молекули. Як відмічалось в основі кристалу покладена кристалічна елементарна комірка, яка для кожного кристалу має свою геометричну форму. Для кристалу NaCl така комірка буде мати форму куба.

Кожна елементарна комірка має однакову кількість атомів і однакові об'єми. Детальніше вивчення симетрії явищ, властивостей і структури кристалів здійснюється в кристалографії.

Для характеристики особливостей симетрії кристалів французький кристалограф Браве прийшов до узагальнення різних типів кристалічних систем у вигляді 14 кристалічних граток Браве.

Кристал може складатись з декількох граток Браве, вкладених одна в одну. В свою чергу гратки Браве поділяють на сім кристалічних систем –сингоній.

Сингонія – це група видів симетрії. Зокрема кубічну в сингонію входять кристали з 3 гратками: примітивна, об'ємноцентрована і гранецентрована.

Треба підкреслити, що не у в сіх кристалах атоми знаходяться у вузлах кристалічної гратки. Можуть бути виключення, які називаються:

- базоцентрові (вузли крім вершин ще знаходяться у центрах двох протилежних граней);
- б'ємноцентровані (вузли крім вершин знаходяться в центрі гратки);
- гранецентровані (вузли розміщені у вершинах і центрах усіх граней).

Таким чином сингонії – це група кристалів з подібними кристалічними комірками. Для визначення певних площин у кристалі користуються індексами Міллера.

Дефекти в кристалах.

В молекулярній фізиці розглядається модельна уява про реальні і ідеальні кристали. Ідеальні кристали досконалі, вони позбавлені дефектів.

В реальних кристалах існують різних типів дефекти, тобто відхилення від ідеального стану. Розглядають макроскопічні і мікроскопічні дефекти в кристалах.

До макроскопічних дефектів відносять – пори, тріщини, інородці включення. До макроскопічних дефектів відносять точкові і лінійні дефекти.

Точкові дефекти поділяють на дефекти за Шотки – це випадок коли у вузлах гратки немає атомів (або іонів) і дефекти за Френкелем – розміщення свого або чужого атома в просторі між вузлами, наявність домішкових атомів, як у вузлах кристалічної гратки так і в міжвузлях.

Лінійні дефекти. До лінійних дефектів відносять так звані дислокації. Розглядають два види дислокацій: крайові і гвинтові. Лінійна дислокація утворюється в кристалах внаслідок руйнування однієї з атомних площин. Наочною ілюстрацією лінійної дислокації є книга, в якій одна із сторінок наполовину обірвана.

Гвинтові дислокації виникають внаслідок взаємного ковзання двох атомних півплощин на один період одна відносно одної, починаючи з деякої лінії.

Гвинтові дислокації чітко проявляються в процесі росту кристалів.

Уява про дефект в кристалах, дислокації склали зміст особливого розвитку фізики твердого тіла – дислокаційної фізики.

Дислокації сильно пов’язані з фізичними властивостями твердих тіл, особливо металів і сплавів. За допомогою регулювання рівня дислокації керують фізичними властивостями матеріалів.

Міцність твердих тіл.

Під дією зовнішніх деформацій в твердих тілах виникають пружні та пластичні деформації. Під час пружної деформації відбувається деяке зміщення атомних площин, яке може бути усунено після зняття дії зовнішніх сил.

Під час пластичних дислокацій виникає ковзання одних атомних шарів кристалів відносно інших. Вважають, що це пов’язано з рухом дислокацій.

Пластичні дислокації вимагають значно менших напружень.

Однією з центральних проблем сучасності є проблема міцності.

Для одержання міцних матеріалів вдаються до різних методів: вводять в матеріали домішки, зменшують розміри зерен, їх форма і розташування у просторі, керують кількістю дефектів в кристалах. Виконують спеціальну обробку матеріалів шляхом волочіння. При

цьому створюється наклеп. Застосовують метали з високою пластичністю. Розрізняють статичну, динамічну і циклічну міцність.

Теплоємність твердих тіл.

В XIX ст. була розроблена класична теорія теплоємності твердих тіл на основі експериментальних та теоретичних досліджень.

У 1819р. французькі фізики П. Дюлонг (1785-1838) і А. Пті (1791-1820) на основі експериментальних досліджень твердих тіл встановили закон Дюлонга і Пті: атомна теплоємність усіх хімічно простих кристалічних твердих тіл приблизно дорівнює 3R.

$$C_V = 3R. \qquad (21.1)$$

Цей закон було встановлено для невисоких (кімнатних) температур, тобто теплоємність твердих тіл не залежить від природи твердого тіла, від температури і є для всіх тіл однакова.

Надалі цей закон було дещо розширено на випадок хімічних з'єднань.

Молярна теплоємність твердого хімічного з'єднання при достатньо високих температурах рівна сумі атомних теплоємностей елементів, з яких складається. В цьому полягає зміст закону Джоуля-Коппа. Так, наприклад, для $CaCl_2$ теоретичні дані давали значення $C_т$ = 75 Дж/К*моль, а експеримент $C_{екс}$ = 76,2 Дж/К*моль.

Класична теорія теплоємності була обґрунтована теоретично Л.Больцманом.

Тверде тіло, яке має кристалічну будову може бути представлено у вигляді моделі механічного осцилятора. На кожний вузол кристалічної гратки припадає три лінійних термодинамічних осцилятора. Для одного осцилятора можливо записати $E_к + E_п$ =const. Виходячи з класичного принципу рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності, Больцман встановив, що на одну ступінь вільності коливань лінійного гармонічного осцилятора припадає:

$$E_k + E_n = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{kT} = kT. \qquad (21.2)$$

На один вузол припадає енергія 3kT. Внутрішня енергія одного моля кристалу дорівнює:

$$U = 3kT * N_A = 3RT. \qquad (21.3)$$

Молярна теплоємність кристалу C_V:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R. \qquad (21.4)$$

Тобто одержали закон Дюлонга-Пті: $C_V = 3R$.

Разом з тим в другій половині XIX ст. були проведені калориметричні дослідження твердих тіл в широкому інтервалі температур, особливо низьких температур. При цьому були встановлені відхилення теплоємності твердих тіл від закону Дюлонга і Пті. Зокрема було встановлено, що теплоємність твердих тіл виявляє помітну залежність від температури. При наближенні температури до абсолютного нуля молярна теплоємність також наближалася до нуля. Всі намагання дати пояснення цим експериментальним фактам були невдалими. В фізиці XIX ст. виникла кризова ситуація, яка була пов'язана з обмеженим характером класичної фізики.

Поняття про квантову теорію теплоємності.

Проблемна ситуація з класичною теорією теплоємності твердих тіл вимагала принципово нових поглядів, нового фізичного мислення. Такі нові погляди були розроблені в 1900р. М. Планком. М. Планк працюючи над теорією теплового випромінювання абсолютно чорного тіла прийшов до розробки квантової гіпотези, згідно якої тверді тіла випромінюють або поглинають енергію не неперервним чином, а у вигляді окремих порцій, квантів енергії $\varepsilon = h\upsilon$, де ε – енергія кванта, h = 6,62 *10^{-34}Дж*с – стала Планка, а υ - частота електромагнітних коливань.

А.Ейнштейн (1879-1955) скористався гіпотезою Планка, він одним з перших зрозумів її революційне значення і запровадив до розробки нової квантової фізики, зокрема до вирішення проблеми теплоємності твердого тіла. А.Ейнштейн у 1907р. розробив квантову теорію теплоємності твердих тіл.

Він встановив обмежений характер класичного принципу рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності. Згідно квантових уявлень на одну ступінь вільності різних видів рухів припадає різна кількість енергії.

На поступальний рух: $E_{пост} = \frac{1}{2}kT.$ 21.5)

На обертальний рух:. $E_{об} = \frac{1}{2} * \frac{h\upsilon}{e^{\frac{h\upsilon}{KT}} - 1}$ (21.6)

а коливальний рух: $E_{кол} = \frac{h\upsilon}{e^{\frac{h\upsilon}{KT}} - 1}.$ (21.7)

Таким чином $E_{пост} > E_{кол} > E_{оберт}$.

На основі цих уявлень можливо було якісно дати пояснення чому при $T \to 0$, $C_v \to 0$. При зменшенні температури починають зникати спочатку обертальний рух, а потім коливальний і залишається лише поступальний рух. Тобто відбувається немов би виморожування ступеней вільності, а це веде до зменшення $C_v \to 0$.

А. Ейнштейн розглянув проблему теплоємності твердого тіла з аналітичного боку. Визначимо внутрішню енергію одного моля твердого тіла на основі квантових уявлень.

$$U = 3N_A * \frac{h\upsilon}{e^{\frac{h\upsilon}{KT}} - 1} + U_0, \tag{21.8}$$

де $\varepsilon = \frac{h\upsilon}{e^{\frac{h\upsilon}{KT}} - 1}$ - є середня енергія одного осцилятора.

Знаходимо C_v:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3R(\frac{h\upsilon}{KT})^2}{(e^{\frac{h\upsilon}{KT}} - 1)^2} * e^{\frac{h\upsilon}{KT}}. \tag{21.9}$$

Аналіз одержаного виразу приводить, що при умові $T >> T_{кім}$, $KT >> h\upsilon$ і одержуємо:

$$C_V = 3R \tag{21.10}$$

у відповідності з законом Дюлонга і Пті. При умові коли $h\upsilon >> KT$, при $T \to 0$ одержуємо:

$$C_v \to 0.$$

Таким чином квантова теорія теплоємності твердого тіла Ейнштейна в загальному розв'язала проблему, ситуацію класичної теорії теплоємності.

Разом з тим виявилися деякі неточності рівняння Ейнштейна, а саме спостерігались деякі розходження між обчисленими даними для значень C_v при низьких температурах і експериментальними даними.

Ці розходження були усуненні П. Дебаєм (1912 р.). Він встановив причину розходжень. Вона полягала в тому, що Ейнштейн вважав, що всі атоми коливаються з однаковою частотою, а Дебай виходив з припущення, що атоми коливаються в певному діапазоні частот.

Дебай одержав більш точну формулу, виявилося, що при дуже низьких температурах

$$C_v = bT^3. \tag{21.11}$$

В цілому теплоємність твердих тіл

$$C = aT + bT^3, \tag{21.12}$$

де складова aT - електронна складова, а bT^3 - складова гратки.

Лекція 22. Полімери. Основні уявлення про хімічну будову і структуру полімерів. Кристалічні і аморфні полімери. Склоподібний, високоеластичний і вязкоплинний стани полімерів. Термомеханічні, механічні та теплофізичні властивості полімерів. Застосування полімерів.

Основні уявлення про хімічну будову та структуру полімерів.

Одним із важливих напрямів сучасної науково-технічної революції є створення нових матеріалів. До найбільш перспективних матеріалів нашого часу відносять полімери. За значеннями та об'ємами виробництва полімери ставлять на друге місце після сталі. Деякі види полімерів відомі давно - це папір, шовк, хлопок, смола. Різні види пластмас були поширені в зв'язку з використанням натурального каучуку, але особливого застосування полімери набувають в XX ст.

Термін полімер складається з двох частин : полі- що означає багато і мер, що походить від скорочення мономер, тобто найменшої частинки полімеру. Таким чином до полімерів , або високомолекулярних сполук відносять речовини з великими ланцюговими молекулами, які складаються з великої кількості окремих ланок- мономерів.

Молекули таких речовин характеризуються великою молекулярною масою, ланцюговою будовою, гнучкістю. Одна ланка полімеру відповідає хімічному складу вихідних низькомолекулярних з'єднань - мономерів.

Прийнято розрізняти неорганічні, органічні та елементно-органічні полімери.

Основною задачею фізики полімерів є встановлення зв'язку між хімічною будовою, структурою і фізичними властивостями полімерів. Основними методами одержання синтетичних полімерів є:

1. Метод полімеризації;
2. метод поліконденсації.

Полімеризація - це реакція з'єднання молекул мономера, яка приводить до утворення полімерних ланцюгів , згідно схеми:

$nM \rightarrow M_n$; де M - молекула мономера, M_n - полімерна молекула, n- ступінь полімеризації.

Підкреслимо, що як синтетичні так і природні полімери уявляють собою суміш молекул з різними ступенями полімеризації. Розглянемо

утворення поліетилену, який знайшов широке практичне використання. Основою є молекула етилену :

Внаслідок дії на молекулу етилену зовнішніми фізичними факторами : тепло, світло, іонізуюче випромінювання відбувається розрив подвійних зв'язків і виникнення більш складного з'єднання, що характеризується наявністю молекулярних ланцюгів.

Полімер поліетилену має молекулярну масу 140000, його молекули утворюють ланцюги з 5000 молекул. У молекул високомолекулярних сполук виникають властивості, яких не має у мономерів, з яких вини складаються.

Будова полімерів залежить від кількості окремих складових (мономерів), з яких вони складаються. Якщо їх небагато - 10-20 то при полімеризації виникають в'язкі рідини. Якщо ступінь полімеризації значно перебільшує сотню мономерів, то виникають тверді полімери., або пластичні маси (пластмаси). Прикладом може бути поліметилметакрилат (оргскло), або каучуки. Якщо ще збільшувати ступінь полімеризації, то виникає поява деяких характерних властивостей полімерів. Для більшості полімерів реальна величина ступеня полімеризації досягає від 1000 до 100000.

Зауважимо, що полімеризація як метод одержання полімерів можлива лише тоді, коли вихідні низькомолекулярні з'єднання мають подвійні, або потрійні зв'язки.

Другою типовою реакцією одержання полімерів - є поліконденсація. Якщо внаслідок синтезу полімерів виникають нові зв'язки між частинками вихідних молекул і цей процес супроводжується виділенням малих молекул води, вуглекислого газу тощо, то такі полімери називають поліконденсаційними.

В залежності від структурних особливостей молекули поділяють на лінійні полімери, розгалужені полімери, сітчасті полімери.

В лінійних полімерах мономерна ланка повторюється у вигляді видовженої нитки. Таку структуру мають поліпропілен, полістирол, натуральний каучук тощо.

У розгалужених полімерів від лінійного ланцюга відходять розгалуження, бокові ланцюги. До розгалужених полімерів відносяться глікоген, амілопектин та велика кількість синтетичних полімерів.

Найбільш складну структуру мають сітчасті полімери.

Полімери, до складу яких входять однакові ланки називають гомополімерами. Полімери, які складаються з різних за складом ланок набули назви сополімерів.

Кристалічні та аморфні полімери.

Вивчення структури полімерів за допомогою рентгеноструктурного аналізу привело до розкриття внутрішньої будови полімерів. При цьому було встановлено існування двох основних типів полімерів: кристалічних полімерів та аморфних полімерів.

Кристалічні полімери.

Відмітимо, що кристалічні полімери є лише частково кристалізовані. В окремих випадках одержували чисто кристалічні полімери, у вигляді монокристалів. Але у більшості кристалічні полімери крім кристалічної містять також і аморфну фазу. Прикладом кристалічних полімерів є фторпласт, поліетилен, нейлон. Складний зміст кристалічних полімерів можливо уявити як суміш двох фаз кристалічної (к) і аморфної (а).

Кристалічний стан характеризується наявністю дальнього порядку. Основними елементами кристалічних полімерів є кристаліти з розмірами 20- 500 ангстрем. Кристаліти, об'єднуючись можуть утворювати сфероліти з розмірами біля 10^6 ангстрем.

Аморфні полімери.

Значна частина полімерів знаходиться в аморфному стані. Цей стан нагадує переохолоджену рідину (склоподібний стан). Аморфні полімери характеризуються наявністю ближнього порядку. За структурними особливостями аморфні полімери поділяють на пачки і глобули.

Жорсткі молекули полімерів утворюють пачки, тобто певні групи молекул (десятки, сотні) , розгорнуті у вигляді макромолекулярних ланцюгів у вигляді лінійних агрегатів, тобто пачок і які нагадують зварені макарони.

Пачки внаслідок взаємодії молекул можуть об'єднуватись у більш складні структури - фібрили.

Другим характерним прикладом аморфного стану полімерів є глобули.

Гнучкі полімерні ланцюги внаслідок взаємодії об'єднуються, згортаючись у глобули, що мають вигляд сферичних клубків. Такі полімерні глобули можуть мати великі пластичні властивості за рахунок розгортання глобул.

Аморфні полімери можуть бути склоподібними , жорсткими або каучукоподібниими в залежності від температури. Тверді аморфні полімери називають полімерним склом, або пластиком.

Склоподібний, високо-еластичний та в'язко-плинний стани полімерів.

Кожний з цих станів визначається своїм характерним тепловим рухом молекул та певними фізичними властивостями, які добре відображає графічна залежність відносного видовження від температури : $\varepsilon = f(T)$. Зміна температурного режиму характеризується двома точками : T_c - температура склування і $T_п$ температура плинності.

Склоподібний стан виникає при зниженні температури полімеру. При цьому аморфний полімер приходить в склоподібний стан. Для більшості полімерів точка T_c знаходяться в межах температур (- 80 °С - + 140 °С). У відповідності з точкою T_c полімери поділяють на каучуки та скло. Для склоподібного стану характерним для полімеру є значне зменшення вільного об'єму, а також наявність коливних рухів та крутильних коливань окремих атомних груп.

При підвищені температури полімер переходить в високо-еластичний стан і при цьому полімер знаходиться в температурному інтервалі T_c - $T_п$. Для високо-еластичного стану характерна наявність руху окремих ланок , атомних груп, а також сегментів окремих молекул. Чим більше є сегментів в ланцюгу , тим більше він гнучкий. Полімери, що знаходяться при кімнатних температурах в високо-еластичному стані називаються еластомерами. Еластичність полімерів пояснюється тим, що завдяки їх розтягу відбувається розпрямлення згорнутих у глобули довгих ланцюгів. Після зняття навантаження полімерна молекула повертається в початковий стан внаслідок теплового руху.

При подальшому збільшенні температур $T > T_п$ полімер переходить у наступний в'язко-плинний стан. Цьому стану властивий великий вільний об'єм, який сприяє сегментальним рухам молекул, а також поступальному переміщенню самих молекул і появі у полімеру плинності.

Механічні, теплові (теплофізичні) властивості полімерів.

Всебічні фізичні дослідження полімерів привели до встановлення у них важливих фізичних властивостей : механічних, теплових, електричних, оптичних тощо.

До важливих фізичних властивостей полімерів, які знаходять широке використання на практиці відносяться механічні властивості полімерів.

До механічних властивостей полімерів відносять їх деформаційні властивості. Полімерам властива високо-еластична деформація. Полімерам властива також пластична деформація, тобто здатність створювати необоротні деформації під дією зовнішніх сил. Величезна кількість виробів з полімерів (пластмас) , які застосовуються в транспорті, будівництві, побуті реалізують саме ці механічні властивості полімерів.

До механічних властивостей полімерів відносяться :

- Міцність, тобто властивість полімеру чинити опір руйнуванню під дією зовнішнього навантаження ;
- Ударна в'язкість - властивість полімеру чинити опір короткочасним ударним навантаженням ;
- Фрикційні властивості - характеризують швидкість руйнування матеріалу при терті;
- Крихкість - властивість полімеру чинити опір короткочасним ударним навантаженням.

Теплові (теплофізичні) властивості полімерів.

Теплові властивості полімерів описуються їх теплофізичними характеристиками, до яких відносять теплопровідність , яка характеризується коефіцієнтом теплопровідності, теплоємність, яка характеризується питомою теплоємність, температуропровідність, яка характеризується коефіцієнтом температуропровідності. Під теплопровідністю розуміють здатність речовин проводити тепло (внутрішню енергію). При створенні в речовині градієнта температури виникає напрямлений потік тепла (внутрішньої енергії), який спрямований від місць з більшою температурою до місць з меншою температурою. Коефіцієнт теплопровідності А - є кількісна характеристика процесу теплообміну і має значення для полімерів в межах 0,03-0,8 Вт/м*К. Тобто полімери відносяться до поганих провідників тепла, вони є теплоізоляторами. Дослідження теплопровідності полімерів встановили залежність коефіцієнта А від температури, поруватості, вологості, тиску. Треба відмітити, що механізми переносу тепла в полімерах мають складний характер,

тобто тепло може переноситись як вздовж самих макромолекул, так і між макромолекулами. Низький рівень теплопровідності полімерів пояснюється головним чином тим, що в полімерах відсутні вільні електрони і передача тепла в основному здійснюється за рахунок переносу фононів. Для полімеризаційних, конденсаційних та модифікаційних полімерів встановлена залежність коефіцієнта А від температури :

$A = A_0 + A\ X$, де A_0- коефіцієнт теплопровідності при 0° С, А – параметр відповідного полімеру.

Теплоакумулятивні властивості полімерів. Знання питомої теплоємності не тільки дає можливість виконувати відповідні теплотехнічні обчислення, але також є важливою характеристикою структурних перетворень полімерів, дає сприяє точному визначенню термодинамічних параметрів полімерів : ентальпії, ентропії, вільної енергії.

Питома теплоємність типових полімерів при 20°С: поліметилметакрилат - 1,2кДж/кг*К; текстоліт - 1, 47 кДж/ кг*К; полістирол - 0,9 кДж/ кг*К.

Застосування полімерів.

Завдяки низькій вазі, високій міцності, легкості обробки та низької вартості, а також в окремих випадках унікальних фізичних властивостей полімери набули широкого практичного застосування в різних галузях сучасного виробництва, науки і техніки, авіакосмічного транспорту та ракетобудуванні, в електроніці, оптиці, військовій справі, медицині та побуті. Полімери починають конкурувати з найбільш поширеним матеріалом -сталлю. В останній час полімери набули важливих електричних властивостей. Виняткове значення мають досягнення в галузі одержання нових оптичних полімерів, зокрема полімерів світло випромінююча здатність яких в десятки тисяч разів перебільшує інші матеріали, що дало можливість створити нові унікальні дисплеї. Застосування полімерів не знає аналогів в таких галузях як авіакосмічна і ракетна техніка, електротехніка, робототехніка тощо. Полімерам належить велике майбутнє.

Лекція 23. Поняття фази. Фазові переходи першого і другого роду. Рівновага рідини і пари. Випаровування. Рівняння Клапейрона -Клаузіуса.

Поняття фази.

В термодинаміці набуло поширення поняття фази. В зв'язку з розвитком фізики стало зрозумілим, що поняття агрегатного стану є недостатнім для характеристики певних властивостей речовини. Виявилось, що речовини можуть бути в однакових агрегатних станах, але відрізнятись своїми фізичними властивостями. Для врахування цих відмінностей ввели поняття фази.

Під фазою розуміють сукупність частин термодинамічної системи, які мають однакові фізичні властивості (тиски і температури), а також хімічні (хімічні потенціали) властивості і не залежать від кількості речовини.

Фази можуть бути виділені межею розділу. Простим прикладом є сукупність трьох фаз: вода, лід, що плаває в воді і пара над водою. В даному випадку ми маємо три фази, які співпадають з агрегатним станом. Але це не обов'язково. Метал може знаходитись в різних магнітних станах (в одному агрегатному стані), - наприклад, в феромагнітному і парамагнітному. А також в напівпровідному і надпровідному.

Встановлено, що лід може бути в 7 фазових станах, які відрізняються своїми фізичними властивостями. Плазма також може бути в різних фазових станах: низькотемпературних, високотемпературних. Фази при певних умовах можуть знаходитись в стані фазової рівноваги.

Цими умовами є рівність температур $T_1=T_2=T_3$, рівність тисків $P_1=P_2=P_3$, рівність термодинамічних потенціалів $\mu_1=\mu_2=\mu_3$

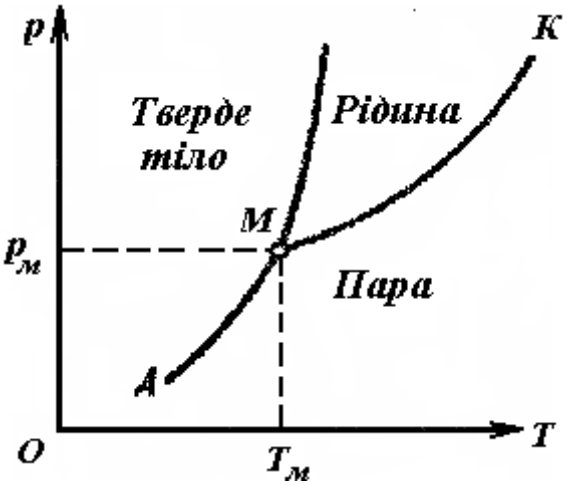


Рис.23.1

Під термодинамічним потенціалом розуміють величину, яка характеризується кількістю енергії, що припадає на дану частинку

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{T,V} \qquad (23.1)$$

Вперше поняття хімічного потенціалу було розглянуто

американським фізиком Р.І. Гіббсом (1839-1903) у 1895р. при розробці умов рівноваги в багатокомпонентних системах.

Простим прикладом фазової рівноваги є рівновага трьох фаз (вода, лід, водяна пара), яку здійснюють в особливих метрологічних посудинах для одержання точки Т=273,16 К. яку назвали потрійною точкою води, що зображено на графіку (рис.23.1) наступним чином.

При умові цілості всіх параметрів (Р, Т, μ) виконується стан фазової рівноваги. Але коли ця умова порушується, виникає явище фазового переходу. Крім поняття фази розглядається поняття компоненти. Під компонентою розуміють складову частину термодинамічної системи, вміст якої не залежить від наявності в цій системі інших складових частин.

Гіббс встановив правило фаз. Якщо позначити число фаз через r , а число компонент через n $r \leq n+2$, то число фаз r гетерогенної системи, які одночасно можуть бути в рівновазі між собою не повинно перевищувати число компонент n на 2.

На початку 30-х рр.ХХ ст. російський фізик П. Еренфест (1880-1933) прийшов до необхідності введення класифікації фазових переходів: фазові переходи 1-го роду і фазові переходи переходу 2-го роду. Ця пропозиція знайшла підтримку багатьох фізиків. Під фазовими переходами 1-го роду розуміють звичайні агрегатні переходи: випаровування – конденсація; плавлення – кристалізація, сублімація – аблімація. Характерною особливістю фазових переходів 1-го роду є виділення отриманого тепла переходу і зміна об’єму. Наприклад, фазовий перехід: вода – лід. Якщо вода замерзає і перетворюється в лід, то при цьому відбувається зміна об’єму на 10% і виділяється теплота кристалізації. При переході сублімації – аблімації відбуваються фазові переходи 1-го роду. Сублімація – це перехід з твердого стану в газоподібний без переходу в рідкий стан. Приклад: випаровування нафталіну, камфори, йоду тощо. Зворотній процес перехід газоподібного стану в твердий.

Фазові переходи 2-го роду. Ці переходи мають свої характерні фізичні особливості. Для характеристики особливостей фазових переходів 2-го роду застосовують термодинамічну функцію Ф=U+TS+PV, де Ф – термодинамічний потенціал, U – внутрішня енергія. Т – абсолютна температура, S – ентропія, Р – тиск, V – об’єм.

Перша похідна термодинамічного потенціалу у випадку фазових переходів 1-го роду має стрибкоподібний характер:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathrm{T}}\right)_P = -S\,,\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathrm{P}}\right)_T = V \qquad (23.2)$$

Для випадку фазових переходів 2-го роду фазові переходи характеризуються стрибкоподібною зміною питомої теплоємності C_p, коефіцієнт об'ємного розширення $\beta_т$, коефіцієнт ізотермічної стисливості κ.

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right),\ \beta = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathrm{T}\partial \mathrm{P}}\right),$$

$$\kappa = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathrm{T}^2}\right) \qquad (23.3)$$

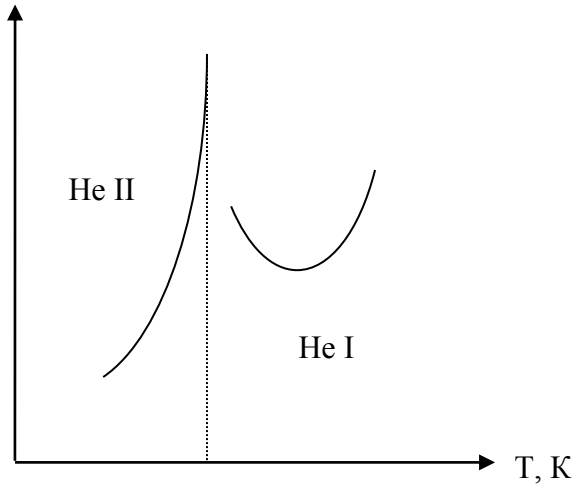


Рис. 23.2

Розглянемо фазовий перехід 2-го роду на прикладі властивостей рідкого гелію. Експериментально встановлено, що при температурі 2,19 К відбувається розшарування гелію на дві фракції He_1 і He_2, при цьому питома теплоємність C_p має стрибкоподібну зміну, що ззовні нагадує грецьку літеру λ.Тому цей фазовий перехід 2-го роду назвали λ-перехід.

Прикладами фазових переходів 2-го роду є: перехід з надпровідного стану в не надпровідний стан, з феромагнітного у парамагнітний.

При фазових переходу 2-го роду не має виділення енергії та зміни об'єму, як у фазових переходах 1-го роду. Їм властива стрибкоподібна зміна параметрів C_p, К, β.

Рівновага рідини і пари. Випаровування.

Експериментально встановлено, що рідина має властивості випаровуватись в оточуючий простір. При цьому швидкість випаровування залежить від площі поверхні рідини і температури. Різні рідини випаровуються з різною швидкістю.

Процес випаровування рідини може бути пояснено на основі уяви про розподіл Максвелла. Для того, щоб молекула рідини була здатна випаровуватись вона повинна мати відповідну енергію. Ця енергія йде на подолання сил взаємодії молекули з іншими молекулами

рідини, а також на роботу розширення пари в оточуюче середовище. Внаслідок взаємодії молекул при їх взаємному стиканні окремі можуть отримати додатну кінетичну енергію на процес випаровування. Тому в процесі випаровування рідина охолоджується. Випаровування у різних рідин відбувається з різною швидкістю. Це пояснюється питомою теплотою випаровування рідин, тобто кількістю тепла, яку треба подати 1кг рідини, щоб перевести її з стану рідини в стан пари.

Рідина може бути переведена в стан кипіння, тобто в такий стан у якому випаровування відбувається не лише з поверхні, а й з об'єму рідини.

Для здійснення процесу кипіння необхідна наявність в рідині розчиненого газу. При нагріванні рідини відбувається випаровування рідини у бульбашки і коли тиск насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску, бульбашки піднімаються на поверхню і відбувається процес інтенсивного пароутворення, тобто кипіння. Між температурою кипіння і тиском є залежність t_k=100°C+0,0375(H-760), де H- атмосферний тиск.

Рівновага рідини і пари.

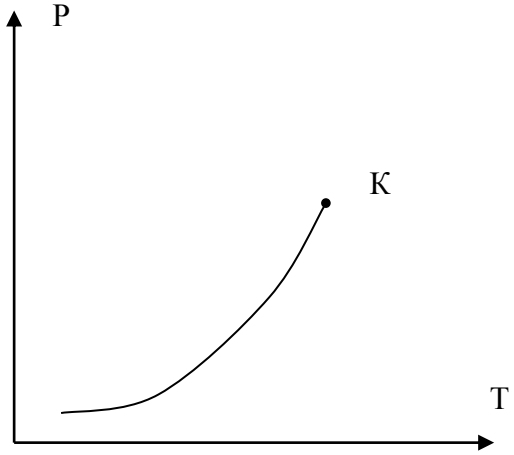


Рис.23.3

Якщо налити рідину в посудину, то з часом рідина випарується в оточуюче середовище. Якщо рідину налити в посудину і закрити кришкою, то лише частина рідини перейде в пару, а інша частина буде зберігатись у вигляді рідини. При цьому над поверхнею рідина утворить стан насиченої пари. Цю насичену пару можливо кількісно характеризувати в одиницях тиску, або в одиницях густини.

Досліди свідчать, що тиск насиченої пари є функція температури, тобто чим вища температура тим вищий тиск, згідно $P=n_0kT$.

Відмітимо, що при кожній температурі T=const в одиниці об'єму пари буде знаходитись цілком певна кількість молекул рідини. При

умові, що $n>n_0$ пара переходить з насиченого стану в стан перенасичення.

Стан насиченої пари з n_0=const при T=const підтримується внаслідок динамічної рівноваги: частина молекул пари переходить в рідину.

Якщо дослідити залежність тиску насиченої пари P від температури T і зобразити цю залежність на графіку, то ми отримаємо відповідну криву рівноваги рідини - пара. Ця крива буде обмежена з гори точкою К – критичною температурою.

Розглянемо залежність P=f(T) більш детально. Для цього скористаємось рівнянням Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_n - V_P)} \qquad (23.4)$$

Розглянемо деякі обмеження, які накладаємо на це рівняння

1. $T<<T_к$
2. λ=const
3. $V_n>>V_p$

Будемо нехтувати V_p у порівнянні з V_n.. Тоді, $\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\lambda}{TVn}$

Скористаємось рівнянням PV=RT. Звідки $V = \frac{RT}{P}$. Підставимо цей вираз у рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

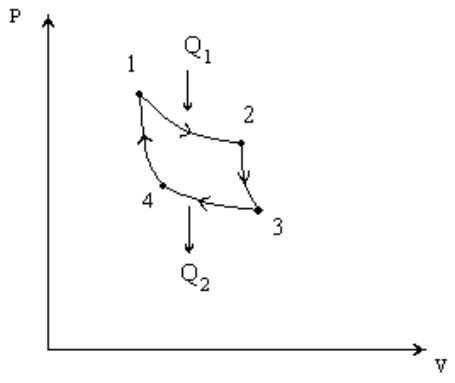
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{TRT} = \frac{\lambda P}{RT^2} \qquad (23.5)$$

Розділяємо змінні: $\frac{dP}{P} = \frac{\lambda dT}{RT^2}$.

Після інтегрування :

$$\ln P = -\frac{\lambda}{RT^2} + \ln C\,. \qquad (23.6)$$

Остаточно:



$$P = Ce^{-\frac{\lambda}{kT^2}} \qquad (23.7)$$

Тобто ми одержали залежність між тиском насиченої пари і температурою.

Рівняння Клапейрона-Клазіуса

Клапейрон і Клаузіус незалежно один від одного встановили рівняння, яке має основне значення для аналізу фазових переходів. В якості вихідного стану розглянемо 1 моль води, яка знаходиться у циліндрі з поршнем.

Для виводу рівняння Клапейрона – Клаузіуса використаємо метод Карно, згідно якому досліджуваному процесу потрібно надати вигляд циклу Карно. Надаємо 1 молю води кількість тепла $Q_1=\lambda$, що дорівнює молярній теплоті випаровування. При цьому вода переходить в стан насиченої пари. Проводимо процес ізотермічного розширення пари з стану 1 в стан 2. При цьому виконується додатна робота, температура залишається сталою, а тиск теж сталий. З точки 2 в точку 3 здійснюється процес адіабатичного розширення. При цьому температура зменшується T-dT, тиск також зменшується на dP. З точки 3 в точку 4 здійснюємо процес ізотермічного стиснення, при якому в холодильник передається кількість тепла Q_2, тиск і температура залишаються сталими, насичена пара перетворюється в рідину. З точки 4 в точку 1 здійснюємо адіабатичний процес стиснення. При цьому пара повністю перетворюється в рідину, температура і тиск підвищується до конкретного значення. Згідно теорії циклу Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \frac{dT}{T}. \qquad (23.8)$$

З іншого боку $\eta = \frac{A_{кор}}{\lambda}$

$$A_{кор} = dP * dV; \quad \frac{dT}{T} = \frac{dP \cdot dV}{\lambda}, \qquad (23.9)$$

звідки $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TdV}$, або $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_n - V_P)}$. (23.10)

Лекція 24. Сублімація, плавлення та кристалізація твердих тіл. Діаграми фазової рівноваги. Потрійна точка. Молекулярна фізика в системі сучасної фізичної картини світу.

Сублімація, плавлення та кристалізація твердих тіл.

Вище було показано, що між рідким і газоподібним станами речовини можливі взаємні переходи, які є фазовими переходами I роду. Подібно до цього тверде тіло також може переходити в рідку фазу або в пару. Якщо нагрівати тверде тіло, то, за першим законом термодинаміки, теплота, яку підводять до тіла, буде витрачатися на зміну внутрішньої енергії тіла і на виконання роботи проти зовнішніх сил. Звичайно об'єм твердого тіла змінюється мало, і основна частина теплоти витрачається на збільшення запасу його внутрішньої енергії. Внутрішня енергія твердого тіла складається з кінетичної енергії

хаотичних теплових коливань частинок, які перебувають у вузлах кристалічної решітки, і потенціальної енергії взаємодії цих частинок. Нагрівання тіла приводить до зростання середніх міжвузлових відстаней у решітці (лінійне і об'ємне розширення) і збільшення енергії кристала. При цьому зростає амплітуда ангармонічних теплових коливань частинок у кристалічній решітці і послаблюються зв'язки між ними. Сильне нагрівання твердого тіла може призвести до руйнування його кристалічної решітки і переходу речовини з твердої фази в рідину чи пару.

Якщо при руйнуванні кристалічної решітки порушується далекий порядок, але зберігаються зв'язки, які забезпечують близький порядок , то відбувається перехід твердого тіла в рідину. Якщо при нагріванні кристала повністю руйнуються зв'язки між частинками в кристалічній решітці, тобто ліквідується близький порядок, то відбувається безпосередній перехід речовини з твердої фази в пару.

Перехід речовини з твердого стану в газоподібний називають сублімацією. Перехід речовини з твердого стану в рідкий називають плавленням. Цей процес відбувається внаслідок попереднього нагрівання твердого тіла до певної температури, яку називають температурою плавлення. Щоб відбувався процес плавлення необхідно підвести до твердого тіла деяку кількість теплоти при сталій температурі $T_п$, Цю кількість теплоти, розраховану на одиницю маси тіла, називають *теплотою плавлення* $r_п$. Вона витрачається. на подолання сил взаємодії частинок у кристалічній решітці. З цієї самої причини іноді $r_п$ називають прихованою теплотою плавлення.

Температура плавлення $T_п$ залежить від тиску, при якому відбувається перетворення твердого тіла в рідину. Зміна тиску на dp супроводжується зміною температури перетворення на $dT_п$. Залежність температури плавлення від тиску описують рівнянням Клапейрона-Клаузіуса , яке справедливе для будь-якого фазового переходу I роду:

$$\frac{dT_П}{dp} = \frac{T_П(V_Р - V_{ТВ})}{r_П} \qquad (24.1)$$

Плавлення речовини, як правило, призводить до зменшення його густини і збільшення питомого об'єму. Тому звичайно $V_р - V_{тв} > 0$ і оскільки $r_п > 0$, то $\frac{dT_П}{dp}$, тобто із збільшенням тиску температура плавлення підвищується. Підвищення тиску утруднює процес переходу твердого тіла в рідину. Такі речовини при високих тисках можуть перебувати у твердій фазі і при температурах, більших за

критичну ($T > T_{кр}$). Для деяких; речовин (вода, галій, вісмут) густина рідкої фази є більшою за тверду.

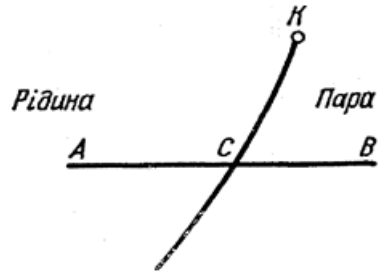


Рис. 24.1

Лід, наприклад, при температурі 0°С менш густий, ніж вода. Для цих речовин $V_р - V_{тв} < 0$ і, відповідно, $\frac{dT_П}{dp} < 0$ тобто із збільшенням тиску температура плавлення знижується.

При графічному зображенні станів у діаграмі T - *p* залежність між температурою фазового переходу I роду і тиском виражається певною кривою *p=f(T).* Кожна точка цієї кривої зображує стан рівноваги між двома існуючими фазами. Наприклад, можна вести мову про криві пароутворення, плавлення і сублімації. Що стосується кривої пароутворення, то слід мати на увазі, що температура кипіння завжди підвищується, із збільшенням тиску.

Справді, з рівняння , в якому $V_п - V_р$ завжди більше від нуля, випливає, що похідна $\frac{dp}{dT}$ завжди додатна.

Тому дотичні до кривої залежності тиску насиченої пари від температури утворюють гострі кути з віссю T. На рис.24.1 подано криву рівноваги двофазної системи рідина-пара, яка «розділяє» області рідкого і газоподібного станів речовини. Вона закінчується в критичній точці *K.*

Аналогічно можна побудувати криву плавлення, тобто криву рівноваги двофазної системи тверде тіло — рідина, яка розділяє одне від одного області існування твердої і рідкої фаз. Однак дотичні до кривої плавлення можуть становити з додатним напрямом осі *T* гострі і тупі кути залежно від знака похідної $\frac{dp}{dT}$ (рис.24.1).

Для визначення стану речовини по обидва боки від кривих фазового переходу I роду можна користуватися такими міркуваннями. Назвемо вищою фазою ту фазу, перехід до якої вимагає поглинання теплоти. Тоді газоподібний агрегатний стан є вищим відносно

рідкого, а рідкий - щодо твердого. При певному тиску висока фаза повинна відповідати високій температурі. Тому пряма *AB* (рис.24.1), що паралельна осі *T* і має такий самий додатний. напрям, як і ця вісь, при перетині з кривою фазового переходу повинна переходити з області нижчої фази в область , вищої фази. Звідси випливає, що в стані насичення С (рис. 24.1) температура газоподібної фази буде найнижчою з усіх можливих її значень при даному тиску, а тиск насиченої пари завжди є максимальним тиском газоподібної фази при даній температурі.

Процес плавлення - це перехід речовини з упорядкованого (кристалічного) стану в стан менше

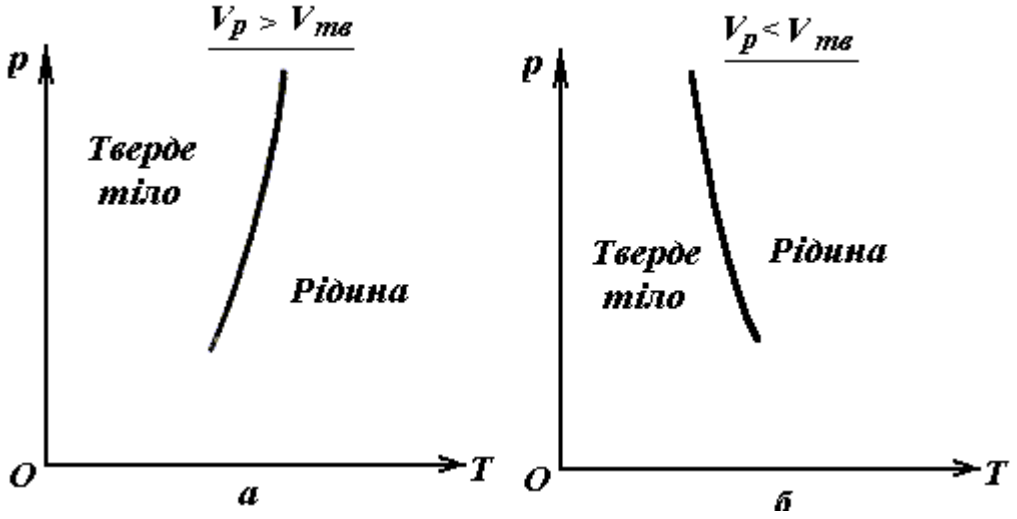
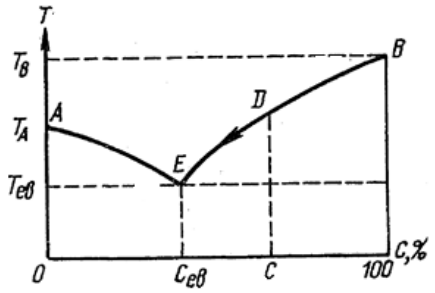


Рис. 24.2

впорядкований - рідкий. За другим законом термодинаміки, цей процес повинен пов'язуватися із зростанням ентропії системи. Досліди показують, що при охолодженні більшості рідин до деякої температури, яка залежить від складу речовини і від тиску, починається процес переходу речовини від рідкого в твердий кристалічний стан. Цей процес називають *кристалізацією.* Він зв'язаний з виділенням теплоти, яка дорівнює теплоті плавлення, і для хімічно чистих рідин протікає при сталій температурі. Якісно процес кристалізації полягає в тому, що при охолодженні рідини змінюється характер теплового руху його частинок. Збільшується час їх «осілого» існування (час релаксації). Під впливом сил взаємного притягання між частинками їхній рух, нарешті, перетворюється в хаотичні теплові коливання навколо деяких незмінних середніх положень− вузлів кристалічної решітки. Для

початку процесу кристалізації необхідно, щоб в рідині були центри кристалізації. Такими центрами можуть бути різні сторонні домішки, пилинки, пухирці газу, а також місцеві згущення рідини. В цих місцях у першу чергу виникає правильне взаємне розміщення частинок і починає утворюватися тверда фаза. Якщо рідина ретельно очищена від домішок твердих частинок і газів, то при досить повільному і рівномірному відведенні від неї теплоти, її можна охолодити до значно нижчої температури, ніж температура кристалізації. Таку рідину називають *переохолодженою.* Стан переохолодженої рідини є нестійким, як і стан перенасиченої пари. Необхідні особливі умови, щоб переохолоджена рідина не переходила в твердий кристалічний стан. Звичайно досить незначних причин, наприклад, струшування переохолодженої рідини, щоб почалася її кристалізація. Утворення кристалічної твердої фази з рідини залежить не тільки від наявності центрів кристалізації, а й від швидкості, з якою частинки рідини надходять до поверхні кристала, що утворився. Тому підвищення в’язкості рідини сприяє переведенню її в переохолоджений стан і зменшує швидкість кристалізації. Якщо рідина ретельно очищена від домішок твердих частинок і газів, то при досить повільному і рівномірному відведенні від неї теплоти, її можна охолодити до значно нижчої температури, ніж температура кристалізації. Таку рідину називають *переохолодженою.* Стан переохолодженої рідини є нестійким, як і стан перенасиченої пари. Необхідні особливі умови, щоб переохолоджена рідина не переходила в твердий кристалічний стан. Звичайно досить незначних причин, наприклад, струшування переохолодженої рідини, щоб почалася її кристалізація. Утворення кристалічної твердої фази з рідини залежить не тільки від наявності центрів кристалізації, а й від швидкості, з якою частинки рідини надходять до поверхні кристала, що утворився. Тому підвищення в'язкості рідини сприяє переведенню її в переохолоджений стан і зменшу швидкість кристалізації. Температура кристалізації рідкої фази речовини так само, як і температура плавлення твердої фази, що їй дорівнює, залежить від наявності домішок. Домішки знижують температуру кристалізації речовини, якщо тільки вони не утворюють з ними «змішаних» кристалів, які називають *твердими розчинами.* Так, наприклад, морська вода, яка містить розчинені солі, кристалізується при дещо нижчій температурі, ніж дистильована вода. На цій властивості базується виготовлення різних розчинів (водоспиртових тощо), які замерзають при низьких температурах, а також різних охолоджуючих сумішей (льоду з кухонною сіллю,

хлористим кальцієм та ін.), які плавляться при температурах, набагато нижчих за 0°С.



Рисю 24.3

На рис.24.3 подано характер залежності температури кристалізації розчину, утвореного двома різними речовинами А і *В,* від концентрації в ньому речовини *В.* Речовини *А* і *В* хімічно не взаємодіють одна з одною і кристалізуються з розчину порізно, тобто не утворюють твердих розчинів. Точки *А* і *В* визначають температури кристалізації (плавлення) чистих речовин *А* і *В.* З рисунка видно, що добавлення домішок однієї з речовин до другої викликає зниження Температури кристалізації розчину(або температури плавлення утвореного при цьому сплаву).

При деякій концентрації $С_{ев}$ речовини *В* в сплаві, що відповідає точці *Е,* досягається мінімальне значення температури плавлення (кристалізації).

Сплав такого складу називають *евтектикою,* а температуру $Т_{ев}$ плавлення евтектики називають *евтектичною точкою.* Наприклад, для сплаву свинцю (речовина *А)* і сурми (речовина *В)* евтектика містить 87% свинцю і 13% сурми ($С_{ев}$ = 13%). Температури плавлення свинцю і сурми відповідно дорівнюють 600° К І 903° К, а евтектична точка дорівнює 519°К.

Плавлення і кристалізація евтектики протікає при сталій температурі $Т_{ев}$. Інакше протікають ці процеси у сплавах іншого складу. Як приклад розглянемо процес кристалізації розчину, концентрація якого $С > С_{ев}$ (рис. 24.3).

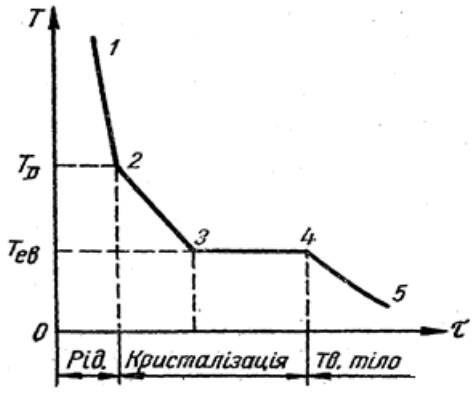


Рис. 24.4

Коли температура досягне певної точки *D*, починається кристалізація. Проте з розчину виділяються не обидві речовини, *A* і *B,* а лише та, надлишок якої в розчині визначає відмінність С від $C_{ев}$. Отже, в розглядуваному прикладі з розчину викристалізовується речовина В. Тому концентрація *B* в розчині зменшується і відповідно, знижується температура кристалізації (вздовж кривої *BE).* Цей процес продовжується доти, поки концентрація розчину не стає рівною $C_{ев}$ і не почнеться ізотермічна кристалізація евтектики. Характер зменшення температури при рівномірному охолодженні розглядуваного сплаву подано на рис. 24.4, де по осі абсцис відкладають час τ, а по осі ординат - температур системи. Ділянка *1-2* відповідає охолодженню розчину до температури початку кристалізації T_0, ділянка *2-3* - виділенню з розчину кристалів речовини В, ділянка *3- 4* - кристалізації евтектики і *4*-5 - охолодженню твердого сплаву. При плавленні сплаву процес проходить у зворотному напрямі.

Евтектика являє собою суміш дрібних кристаликів обох речовин *A* і В, які одночасно утворюються з розчину. В сплаві з $C > C_{ев}$ евтектика заповнює проміжки між кристалами речовини *B*.

Випаровування твердих тіл, яке відбувається при будь-якій температурі супроводжується поглинанням теплоти. Теплота випаровування витрачається на подолання сил зв’язку між частинками твердого тіла і безпосереднє «відривання» частинок від поверхні кристалу, камфора, лід). Сушіння білизни на морозі можливе завдяки швидкому випаровуванню льоду. До речовин, які важко, випаровуються, належать метали.

Досі ми розглядали рівновагу твердого тіла з рідиною і рідини з парою. Очевидно, що для процесу сублімації теж можна побудувати криву рівноваги твердого тіла і пари. Цю криву можна назвати кривою сублімації. Якщо для тієї ж самої речовини побудувати в діаграмі Т- р криві рівноваги рідина - пара і тверде тіло - рідина, то вони перетинаються в якійсь точці М, яка характеризується цілком певними значеннями температури і тиску.

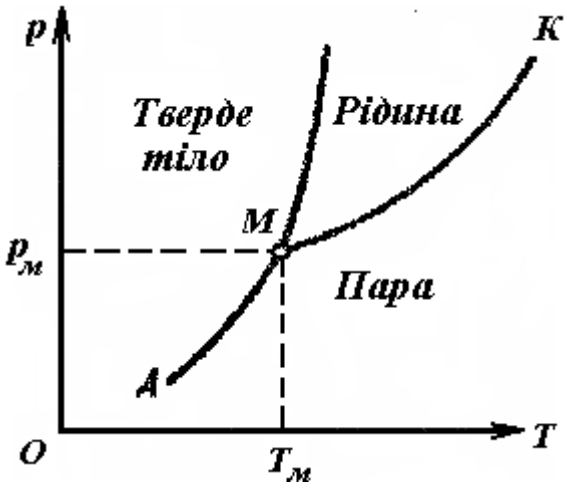


Рис. 24.5

На рис. 24.5 видно, що в точку М речовина одночасно перебуває в твердій, рідкій фазах і у фазі пари, які рівноважно співіснують одна з одною. Тому зрозуміло, що через точку М повинна проходити і третя крива фазової рівноваги - крива сублімації АМ.

Цю точку називають *потрійною точкою.* Стан, що відповідає потрійній точці, єдиний, при якому речовина перебуває в трьох рівноважно існуючих фазах - твердій, рідкій і газоподібній. При тисках менших ніж тиск потрійної точки, речовина не може існувати у рідкій фазі ні при яких температурах.

Молекулярна фізика в системі сучасної фізичної картини світу.

Одним із важливих напрямків сучасної фізики – є розробка фізичної картини світу, яка є суттєвою складовою наукової картини світу. Фізична картина світу – це своєрідна модель світу, наукова парадигма. Вона встановлюється на основі використання системи фізичних уявлень, ідей, теорій, які розроблені на даному історичному етапі розвитку фізики. Важливість фізичної картини світу полягає в тому, що вона в значній мірі визначає зміст сучасного наукового світогляду.

Фізична картина світу має еволюційний характер. Вона складається з ряду етапів: антична картина світу (VII ст. до н. е. – V ст. н. е.), механічна картина світу (IX ст.); електродинамічна картина

світу (кінець XIX ст. поч. XX ст.), квантово-польова картина світу (I чверть XX ст.), сучасна фізична картина світу.

Важливими складовими сучасної фізичної картини світу є теорія елементарних частинок, космологія. До основних понять СФКС відносять уяву про нелінійність, нестаціонарність, нестабільність, глобальний еволюціонізм тощо.

Зміст молекулярної фізики та термодинаміки займає певне місце в сучасній фізичній картині світу.

Зауважимо, що в рамках сучасної фізики було в значній мірі розв'язано питання про реальність атомів і молекул, а саме вперше Ж. Перрен непрямим чином довів це на основі уявлень молекулярно-кінетичної теорії. В наш час уява про атомно-ядерну структуру матерії має основне значення у світорозумінні.

Важливе світоглядне значення має термодинаміка – як відомо, перший закон термодинаміки є законом збереження і перетворення енергії стосовно до теплових процесів. Як відомо з теорії фізики ствердження закону збереження і перетворення енергії тісно пов'язано з розвитком молекулярної фізики і термодинаміки (праці Г. Гельмгольца, Р. Майєра, Д. Джоуля) – 1842 – 1847 р. Закон збереження і перетворення енергії має абсолютний характер, він справджується як для окремого атома, так і для великих їх кількостей. Закон збереження і перетворення енергії – є ствердженням незнищуванності матерії та її руху. Закон збереження і перетворення енергії має велике науково-пізнавальне та методологічне значення.

Важливе значення для розвитку фізичної картини світу має другий закон термодинаміки. Треба наголосити, що встановлення статистичного характеру другого закону термодинаміки в 70-х рр. XIX ст. мало велике науково-пізнавальне та методологічне значення. Перш за все Л. Больцман вперше встановив прямий зв'язок ентропії з імовірністю і надав другому закону характер статистичного закону. Він спростував намагання дати другому закону термодинаміки механічну трактовку і цим самим сприяв зміні механічної картини світу навою електродинамічною картиною світу.

Використання уяви про ентропію та формулювання на її основі другого закону термодинаміки в аналітичній формі мало важливе науково-пізнавальне та світоглядне значення. Поняття ентропії знайшло застосування не лише в термодинаміці, але також і в інших галузях науки: біофізиці, космології тощо. Другий закон пов'язаний з визначенням спрямованості часу (стріла часу), поняття ентропії спростовує можливість подорожі у минуле. Розробка питань

нелінійної термодинаміки нестаціонарних процесів по новому поставили питання про місце і роль нестаціонарних процесів в природі, питання про порядок і хаос, питання про перетворення хаосу в порядок, про процеси самореалізації. В цьому плані по новому виглядає критика і спростування теорії теплової смерті Всесвіту.

Заміна лінійних порядків на нелінійні, яка характерна для сучасної фізичної картини світу, в значній мірі пов’язана з розвитком сучасної молекулярної фізики і термодинаміки.

Тестові завдання для перевірки знань

1. До основних положень МКТ не відносяться такі:

а) атоми і молекули хаотично рухаються;

б) атоми і молекули взаємодіють між собою з силами притягання або відштовхуються;

в) всі тіла складаються з атомів або молекул;

г) взаємодія між атомами (молекулами) має пружний характер.

2. Молекулярною масою (М) речовини є:

а) одиниця маси, рівна 1/12 маси атома ^{12}C;

б) одиниця маси, рівна масі атома ^{12}C;

в) одиниця маси, рівна масі атома ^{1}H;

г) одиниця маси, рівна 1/16 маси атома ^{16}O.

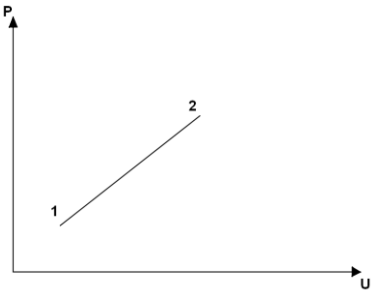
3. Молем називають:

а) кількість речовини, в якій міститься число частинок (атомів, молекул, електронів і т.д.) рівне числу атомів в 0,001 кг гідрогену ^{1}H;

б) кількість речовини в одиниці об’єму;

г) кількість речовини, в якій міститься число частинок (атомів, молекул) рівне числу атомів в 0,012 кг ізотопу карбону ^{12}C.

4. Графік відображає зміну тиску P деякої маси газу при переході зі стану 1 у стан 2. U – внутрішня енергія газу. Який це процес?



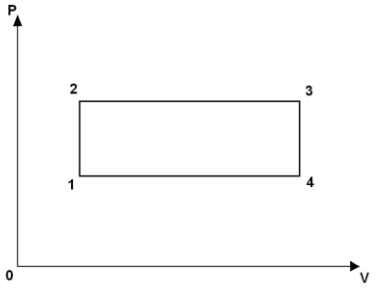
а) адіабатичний;

б) ізотермічний;

в) ізохоричний;

г) ізобаричний.

5. На графіку відображено циклічний процес 1-2-3-4-1 зміни стану даної маси газу. В якому стані температура газу була максимальна?



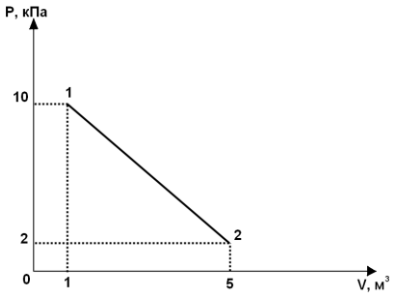
а) в стані 1;

б) в стані 2;

в) в стані 3;

г) в стані 4.

6. Графік показує процес 1-2 зміну стану ідеального газу



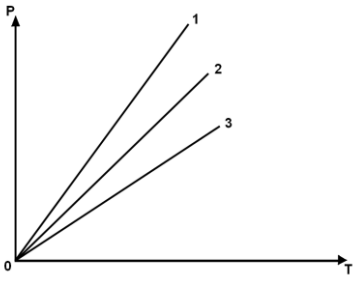
а) температура не змінилась;

б) температура збільшилась;

в) температура зменшилась;

г) однозначної відповіді немає.

7. У трьох посудинах рівного об’єму знаходяться рівні маси гелію, водню і кисню. Графіки зображають залежність тиску від температури для даних посудин. В якій з посудин - гелій?



а) для відповіді немає достатньої інформації;

б) в 1 посудині;

в) в 2 посудині;

г) в 3 посудині.

8. У посудині суміш газів: 1 моль гелію ^{4}He і 1 моль неону ^{20}Ne. Порівняти тиск кожного з газів на стінки посудини.

а) тиск гелію більший;

б) тиск неону більший;

в) тиск газів однаковий;

г) відповідь залежить від температури газів.

9. Чи однакова питома теплоємність газу при ізобаричному і ізохоричному процесах?

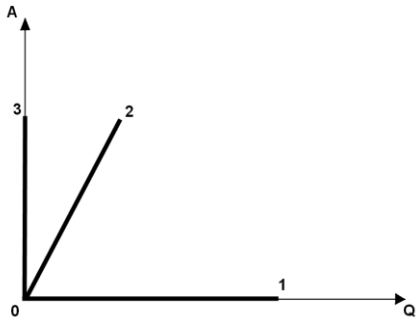
а) в ізохоричному процесі більша;

б) в ізобаричному процесі більша;

в) питома теплоємність однакова;

г) інформація для відповіді недостатня.|

10. На осях графіка відкладені робота газу A і кількість теплоти Q, наданої газу. Якому з відрізків на рисунку відповідає адіабатний процес?



а) 1;

б) 2;

в) 3;

г) серед перших трьох відповідей правильної немає.

11. Якою формулою визначається середня квадратична швидкість поступального руху молекули газу?

а) $V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$; б) $V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$; в) $V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$; г) $V_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_0}}$.

12. Виберіть правильний вираз зв’язку середньої кінетичної енергії одноатомного газу $\bar{E}_к$ з температурою

а) $\bar{E}_к = \frac{3}{2}kT$; б) $\bar{E}_к = kT$; в) $\bar{E}_к = \frac{3}{2}RT$; г) $\bar{E}_к = \frac{2}{3}RT$.

13. Число ступенів вільності – це:

а) число незалежних змінних (координат), які повністю визначають положення системи в просторі;

б) число координат частинки в декартовій системі;

в) координати частинки в полярній системі;

г) число обертальних рухів у системі.

14. У формулі розподілу Максвела $f(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} * e^{-\frac{m}{2kT}(V_x^2+V_y^2+V_z^2)}$; k – це:

а) безрозмірна стала величина;

б) коефіцієнт пружного зв’язку молекул газу;

в) число ступенів вільності молекул газу;

г) стала Больцмана.

15. Вкажіть, який процес у газі відбувається без зміни внутрішньої енергії:

а) адіабатний; б) ізотермічний; в) ізохоричний; г) ізобаричний.

16. Вкажіть неправильне твердження:

а) робота ідеального газу в ізотермічному процесі рівна $A = \frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$

б) внутрішня енергія двохатомного ідеального газу рівна $U = \frac{5}{2}\frac{m}{M}RT$;

в) кількість теплоти, потрібна для нагрівання трьохатомного ідеального газу на ΔT, рівна Q=4(m/M)RT;

г) при ізохорному процесі робота ідеального газу рівна A=pΔV.

17. Чи можна визначити природу невідомого газу, якщо задані:

1) тиск, об’єм, температура і маса газу;

2) тиск, температура і густина газу:

а) можна в обох випадках;

б) неможна в обох випадках;

в) можна в першому, неможна в другому;

г) можна в другому, неможна в першому.

18. Вкажіть неправильне твердження:

а) зміна ентропії при плавленні твердого тіла визначається формулою: $\Delta S = \frac{m\lambda}{T}$;

б) зміна ентропії при ізобарному нагріванні рівна: $\Delta S = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$;

в) зміна ентропії при нагріванні рідини рівна $\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$;

г) зміна ентропії при ізотермічному процесі рівна $\Delta S = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$.

19. Порівняйте відносну зміну ККД циклу Карно, якщо в першому випадку збільшили температуру нагрівника на ΔT, а в другому зменшили температуру холодильника на ΔT:

а) ККД зміниться однаково;

б) в першому випадку ККД збільшиться більше ніж у другому;

в) в другому випадку ККД збільшиться більше ніж у першому;

г) в першому випадку ККД збільшиться, у другому – зменшиться у стільки ж разів.

20. Чи змінюється з ростом температури тиск в газовому процесі, для якого $\rho \sim T^{-1}$?

а) збільшується; б) зменшується; в) не змінюється. г) залежить від молярної маси газу.

21. На рис. а в координатах P – V зображений коловий процес з деякою кількістю ідеального газу. Вибрати з графіків, зображених нижче, (рис. 1-4) графік даного процесу в координатах P – T

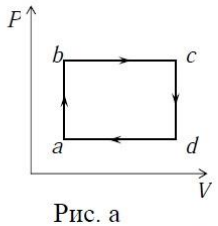


Рис. а

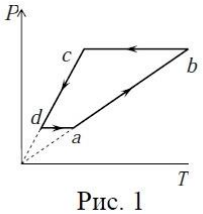


Рис. 1

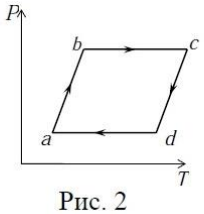


Рис. 2

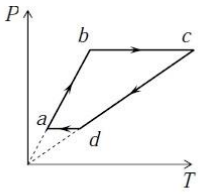


Рис. 3

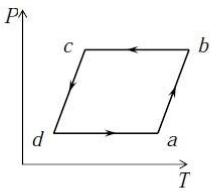


Рис. 4

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

22. Для ізобарного процесу перший закон термодинаміки можна сформулювати так:

а) в ізобарному процесі вся підведена до газу теплота іде на роботу проти зовнішніх сил;

б) в ізобарному процесі вся підведена до газу теплота витрачається на зміну внутрішньої енергії;

в) в ізобарному процесі кількість теплоти, наданої газу, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на виконання системою роботи проти зовнішніх сил;

г) в ізобарному процесі термодинамічна система виконує роботу проти зовнішніх сил за рахунок зменшення внутрішньої енергії.

23. Яка відповідність між прикладами процесів, які здійснюють над певною масою повітря та назвами цих процесів є правильною?

1) сталевий балон з повітрям помістили у холодильник	А) ізобарне розширення
2) гумову кульку з повітрям занурили у ванну з водою кімнатної температури	Б) ізохорне охолодження
3) гумову кульку з повітрям помістили під ковпак працюючого вакуумного насоса	В) ізотермічне розширення
4) запаяну з одного кінця трубку , в якої під стовпчиком ртуті знаходиться повітря, вертикально, запаяним кінцем вниз, опускають в окріп	Г) ізотермічне стискання

а) 1Б, 2Г, 3В, 4А; б) 1А, 2Г, 3Б, 4В; в) 1Б, 2Г, 3А, 4В; г) 1Б, 2В, 3Г, 4А.

24.Яка відповідність між умовами перебігу фізичного процесу і характером зміни параметрів стану газу є правильною?

1) газ нагрівають у циліндрі з рухомим поршнем	А) тиск газу залежить від концентрації молекул у

2) газ нагрівають у герметичній посудині

3) газ стискають за сталої температури

4) відбулось витікання газу з балону за незмінної температури

посудині

Б) тиск газу змінюється обернено пропорційно його об’єму

В) тиск газу змінюється прямо пропорційно його абсолютній температурі

Г) тиск газу змінюється прямо пропорційно його об’єму

Д) об’єм газу змінюється прямо пропорційно його абсолютній температурі

а) 1Д, 2Б, 3Г, 4А; б) 1Г, 2Б, 3Д, 4А; в) 1Д, 2В, 3Б, 4А; г)1Д, 2В, 3Г, 4А.

25. Яка відповідність між ізопроцесом та виразом для роботи розширення є правильною?

1) ізотерма

2) ізобара

3) ізохора

4) адіабата

А) А=0

Б) $A = C_V(T_1 - T_2)$

В) $A = P(V_2 - V_1)$

Г) $A = RT\ln\frac{V_2}{V_1}$

а) 1В, 2А, 3Б, 4Г; б) 1Г, 2В, 3А, 4Б; в) 1В, 2А, 3Б, 4Г; г) 1Б, 2Г, 3А, 4В.

26. Яка відповідність між законом (визначенням) та його математичним виразом є правильною?

1) перший закон термодинаміки

А) $S = \frac{\delta Q}{T}$

2) другий закон термодинаміки

3) третій закон термодинаміки

4) визначення ентропії

Б) $\lim\limits_{T\to 0}\Delta S = 0$

В) $TdS = dU + PdV$

Г) $dS = 0$

а) 1В, 2Б, 3А, 4Г; б) 1В, 2Г, 3А, 4Б; в) 1Г, 2Б, 3В, 4А; г) 1В, 2Г, 3Б, 4А.

27. Яка відповідність між визначенням та його математичним записом є правильною?

1) рівняння стану ідеального газу

2) робота розширення в ізотермічному процесі

3) внутрішня енергія ідеального газу

4) рівняння Пуассона

А) $\frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$

Б) $\frac{m}{M}C_V T$

В) $TV^{\gamma-1} = const$

Г) $PV = \frac{m}{M}RT$

а) 1Г, 2А, 3Б, 4В; б) 1А, 2Г, 3Б, 4В; в) 1Г, 2Б, 3А, 4В; г) 1Г, 2А, 3В, 4Б.

28. Яка відповідність між законом (визначенням) та його математичним записом є правильною

1) сила внутрішнього тертя

2) закон Фіка (рівняння дифузії в газах)

3) закон Фур'є (рівняння теплопровідності в газах)

4) рівняння в'язкості в газах

А) $\Delta m_i = -D\frac{d\rho_i}{dz}S\Delta t$

Б) $\Delta K = -\eta\frac{du}{dz}S\Delta t$

В) $F = \eta\left|\frac{du}{dz}\right|S$

Г) $\Delta Q = -k\frac{dT}{dz}S\Delta t$

а) 1А, 2Б, 3В, 4Г; б) 1В, 2А, 3Б, 4Г; в) 1В, 2А, 3Г, 4Б; г) 1Г, 2Б, 3А, 4В.

29. Яка відповідність між параметром та математичним виразом, виходячи з молекулярно-кінетичних уявлень є правильною?

1) коефіцієнт теплопровідності	А) $\frac{1}{3}\overline{\upsilon}\overline{\lambda}$
2) коефіцієнт в'язкості	Б) $\frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$
3) коефіцієнт дифузії	В) $\frac{1}{3}\overline{\upsilon}\overline{\lambda}\rho C_V$
4) середня довжина вільного пробігу	Г) $\frac{1}{3}\overline{\upsilon}\overline{\lambda}\rho$

а) 1Г, 2В, 3А, 4Б; б) 1Б, 2В, 3А, 4Г; в) 1В, 2Г, 3Б, 4А; г) 1В, 2Г, 3А, 4Б.

30. В посудині об'ємом 2м^3 знаходиться суміш 4кг гелію і 2кг водню при температурі 27^{o}С. Визначити тиск суміші газів.

а) 25МПа; б) 2,5МПа;в) 0,25МПа; г) 25кПа.

31. На якій висоті над рівнем моря атмосферний тиск складає 78кПа, якщо температура повітря 17^{o}С і не змінюється з висотою, а тиск на рівні моря нормальний?

а) 2165 м; б) 216,5 м; в) 21,65 м; г) 108,3 м.

32. Яку роботу проти сил поверхневого натягу потрібно здійснити, щоб видути мильну бульбашку радіусом 0,05 м? Чому рівний надлишковий тиск всередині бульбашки?

а) А=2,5·10^{-5}Дж, р=32Па; б) А=2,5·10^{-3}Дж, р=3,2Па; в) А=5·10^{-3}Дж, р=3Па; г) А=5·10^{-5}Дж, р=2,3Па;

33. Вертикально розташована капілярна трубка довжиною 200мм верхній кінець якої запаяний, своїм нижнім кінцем торкається поверхні води. На яку відстань підніметься вода в трубці, якщо її

радіус рівний $2 \cdot 10^{-4}$м? Атмосферний тиск рівний 10^5Па. Вважати, що вода повністю змочує трубку.

а) 0,14м; б) 0,07м; в) 0,014м; г) 0,007м.

34. Знайти середню кінетичну енергію обертального руху однієї молекули кисню при Т=350К, а також кінетичну енергію обертального руху всіх молекул масою 14г.

а) $W_к = 4,83 \cdot 10^{-21}$Дж; б) $W_к = 9,66 \cdot 10^{-21}$Дж; в) $W_к = 3,22 \cdot 10^{-21}$Дж; г) $W_к = 6,44 \cdot 10^{-21}$Дж.

35. Маса газу 12г займає об'єм 4л при температурі 7°С. Після нагрівання газу при сталому тиску його густина стала рівна 0,6 кг/м^3. До якої температури нагріли газ?

а)140К; б) 280К; в) 700К; г) 1400К.

36. Яка частина молекул кисню при Т=0°С має швидкість від 100 до 110 м/с?

а) 0,2%; б) 0,4%; в) 0,6%; г) 0,8%.

37. Порошинки масою $m=10^{-18}$г зависли в повітрі. Визначити товщину шару повітря, в межах якого концентрація порошинок відрізняється не більше ніж на 1%. Температура повітря скрізь однакова і рівна 300К.

а) 4,23мм; б) 2,13мм; в) 1,06мм; г) 0,53мм.

38. Визначте масу води (у грамах) яку потрібно випарувати для того, щоб збільшити відносну вологість повітря в кімнаті вдвічі. Початкове значення вологості складає 40%. Розміри кімнати 8х5х2,5м, температура Т=25°С.

а) 92г; б) 920г; в) 460г; г) 46г.

39. На гасовий пальник поставили каструлю з 1,5л води. При 20°С та довели її до кипіння. Визначити (у грамах) скільки при цьому

випарувалося води, якщо було витрачено 30г гасу. Вважати, що вода отримала 50% теплоти, що виділилася при згорянні гасу.

а) 40г; б) 80г; г)120г; г) 160г.

40. У вертикальному циліндрі під важким поршнем знаходиться кисень, масою 1,6кг. Йому передають 14,55кДж тепла, що призводить до підвищення температури кисню на 10К. Визначити (у кДж), наскільки зросла внутрішня енергія кисню. Тертя не враховувати.

а) 1040кДж; б) 104кДж; в) 10,4кДж; г) 1,04кДж.

41. Розрахувати мінімальну роботу, потрібну для стискання 20г кисню що займає об'єм 10л, до об'єму 5л за температури 27°С. Надходить при цьому до системи теплота (знак «+»), чи виділяється (знак «-»)? В якій кількості?

а) -1080Дж; б) +1080Дж; в) -2160Дж; г) +2160Дж.

42. Ідеальна теплова машина, що працює за циклом Карно, одержує за кожен цикл від нагрівника кількість теплоти 250кДж, температура нагрівника 500К, температура холодильника 290К. Знайти роботу, яку виконує машина за 1 цикл.

а) 1,05кДж; б) 10,5кДж; в)105кДж; г) 1050кДж.

43. Відносна вологість повітря в кімнаті 63% а температура 18°С, на скільки градусів повинна понизитись температура повітря на вулиці, щоб вікна в кімнаті запотіли?

а) 15°С; б) 5°С; в) 3,5°С; г)7,5°С.

44. На скільки відсотків слід збільшити температуру газу в закритій посудині, щоб тиск зріс в 1,25 рази?

а) 20%; б) 50%; в) 25%; г) 75%.

45. Визначити густину суміші газів водню масою 8г та кисню масою 64г, при температурі 290К і тиску 0,1МПа. Гази вважати ідеальними.

а) 4,98кг/м^3; б) 0,498кг/м^3; в) 0,249кг/м^3; а) 2,49кг/м^3.

46. При якій температурі середня квадратична швидкість молекул кисню більша їх найбільш імовірної швидкості на 100м/с?

а) 38,1К; б) 76,2К; в) 762К; г) 381К.

47. Визначити кількість теплоти, надану газу, якщо в процесі ізохорного нагрівання кисню об'ємом 20л його тиск змінився на 100кПа.

а) 5кДж; б) 10кДж; в) 15кДж; г) 20кДж.

48. Вуглекислий газ, масою 6,6кг, при тиску 0,1МПа займає об'єм 3,75м^3. Визначити температуру газу, вважаючи газ реальним. Поправки a і b візьміть рівними відповідно 0,361Н·м^4/моль^2 і 4,28·10^{-5}м^3/моль.

а) 30,2К; б) 302К; в) 60,2К; г) 602К.

49. Вважаючи процес утворення мильної бульбашки ізотермічним визначити роботу яку необхідно виконати щоб збільшити її діаметр від 6мм до 60мм. Поверхневий натяг мильного розчину взяти рівним 40мН/м

а) 896мкДж;б) 448мкДж; в) 224мкДж; г) 112мкДж.

50. Виконуючи цикл Карно газ взяв від нагрівника 10^{3}Дж тепла та виконав роботу 400Дж. Знайти температуру нагрівника, якщо температура холодильника 0^{o}С.

а) 310К; б) 255К; в) 910К; г) 455К.

51. Скільки молекул води потрапляє з кожним вдихом у легені людини, що перебуває в спортивній залі, якщо відомо, що загальна

маса водяної пари в залі складає 10кг. Площа зали становить 250м^2 висота 8м, об'єм легень людини 4л.

а) $6{,}7\cdot10^{20}$; б) $3{,}7\cdot10^{20}$; в) $6{,}7\cdot10^{22}$; г) $3{,}7\cdot10^{22}$.

52. Сталевий дріт перерізом 2мм^2 при температурі 30^{o}С натягнутий горизонтально і закріплений своїми кінцями до двох нерухомих опор. З якою силою діятиме дріт на опори, коли температура знизиться до -10^{o}С?

а) 100Н; б) 200Н; в) 300Н; г) 400Н.

53. На нижньому кінці трубки діаметром 0,2см висить кулеподібна крапля води. Знайдіть діаметр цієї краплі. Поверхневий натяг води при 20^{o}С рівний $7{,}2\cdot10^{-2}$ Н/м.

а) 4,7мм; б) 5,7мм; в) 6,7мм; г) 7,7мм.

54. Балон об'ємом V=50л заповнений киснем. Температура кисню t=20^{o}С. Коли частину кисню витратили, тиск у балоні понизився на Δp=2атм. Визначити масу m витраченого кисню.

а) 0,163кг; б) 0,153кг; в) 0,143кг; г) 0,133кг.

55. При якій температурі середня квадратична швидкість молекул кисню більша їх найбільш імовірної швидкості на 100м/с?

а) 38,1К; б) 76,2К; в) 762К; г) 381К.

56. З балона випустили 2г газу, в результаті чого тиск в ньому знизився на 10%. Визначити місткість балона, якщо густина газу в початковий момент була 0,2кг/м^3, температура газу в балоні не змінювалася.

а) 0,1м^3; б) 0,2м^3; в) 0,3м^3; г) 0,4м^3.

57. Компресор засмоктує з атмосфери щосекунди 4л повітря, які подаються в балон ємністю 120л. Через який час тиск у балоні буде

перевищувати атмосферний в 9 разів? Початковий тиск у балоні рівний атмосферному.

а) 2хв; б) 4хв; в) 6хв; г) 8хв.

58. Пробковий кубик із ребром 2см плаває у воді. Визначити глибину його занурення у воду, вважаючи змочування повним.

а) 0,153см; б) 0,31см; в) 0,62см; г) 1,24см.

59. Дві краплини води радіусом 1мм кожна, злились в одну велику краплю, вважаючи процес ізотермічним визначити зменшення поверхневої енергії при цьому злитті, якщо поверхневий натяг води 73мН/м

а) 378нДж; б) 37,8нДж; в) 75,6нДж; г) 756нДж.

60. Яку потужність розвиває двигун мопеда, якщо при швидкості руху 25км/год витрата бензину складає 1,7л на 100км шляху? ККД двигуна складає 20%

а) 1200Вт; б) 960Вт; в) 876Вт; г) 736Вт.

Відповіді до тестових завдань

Номер завдання	Правильна відповідь	Номер завдання	Правильна відповідь
1.	б	31.	а
2.	а	32.	б
3.	г	33.	в
4.	в	34.	а
5.	в	35.	г
6.	а	36.	б
7.	в	37.	а
8.	в	38.	б
9.	б	39.	б
10.	в	40.	в

11.	б	41.	а
12.	а	42.	в
13.	а	43.	г
14.	Г	44.	б
15.	Б	45.	б
16.	В	46.	г
17.	А	47.	а
18.	Г	48.	б
19.	В	49.	а
20.	В	50.	г
21.	В	51.	а
22.	В	52.	б
23.	А	53.	а
24.	В	54.	г
25.	Б	55.	г
26.	Г	56.	а
27.	А	57.	б
28.	В	58.	в
29.	Г	59.	а
30.	Б	60.	г

Молекулярна фізика і термодинаміка

Курс лекцій для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету математики, фізики і комп’ютерних наук

Вінницького державного педагогічного
університету імені Михайла Коцюбинського.
(Протокол № 4 від 11.11. 2026 року).

Підписано до друку .
Формат 64х90/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. . Обл.-вид. арк.
Наклад 20 прим. Зам. № .

Віддруковано з оригіналів замовника.
ФОП Корзун Д.Ю.

Видавець ТОВ «Твори»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів
Видавничої продукції серія ДК № 6188 від 18.05.2018 р.
21027, а/с 8825, м. Вінниця, вул. Немирівське шосе, 62а.
Тел.: +38(096) 973 09 34, + 38(093) 891 38 52.
E-mail: info@tvoru.com.ua, http://www. tvoru.com.ua