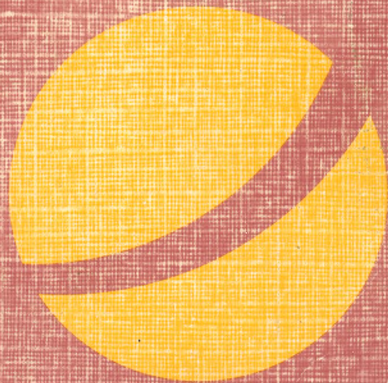


539.19(075.8)
Ш611

Ю. І. Шиманський
О. Т. Шиманська

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА



539.19/085
21611

Національний університет
«Києво-Могилянська академія»

Ю. І. Шиманський
О. Т. Шиманська

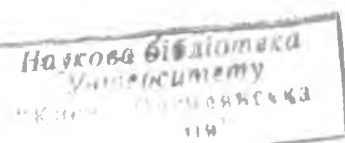
Молекулярна фізика

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів
фізичних спеціальностей університетів

Київ



Видавничий дім
«Києво-Могилянська академія»
2007



Зміст посібника відповідає базовій програмі з дисципліни «Молекулярна фізика» та з циклу курсів експериментальної фізики для університетів. У ньому викладено фізичні властивості речовин у різних агрегатних станах, які обумовлюються їх внутрішньою будовою (структурою, взаємодією між частинками та типом молекулярного руху). Розглянуто як експериментальні, так і теоретичні методи молекулярної фізики, а саме, термодинамічні, статистичні, методи фізичних моделей та гіпотез. Розглянуто явище переносу, фазові перетворення першого та другого роду, діаграми станів індивідуальних речовин та розчинів. Курс молекулярної фізики готує студентів до самостійного розв'язання фізичних задач та сприйняття широкого кола явищ, які вивчаються в наступних спеціальних курсах.

Посібник призначено для студентів фізичних спеціальностей університетів.

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
(лист № 14/18.2-896 від 05.04.06)

Рецензенти:

Л. А. Булавін, чл.-кор. НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

А. В. Чалий, чл.-кор. АПН України, доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри медичної і біологічної фізики Національного медичного університету;

Г. О. Пучковська, доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач лабораторії фотоактивності Інституту фізики НАН України.

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Національного університету «Києво-Могилянська академія».
Протокол № 6(7) від 23 червня 2005 року*

Присвячується пам'яті нашого вчителя, заслуженого діяча науки України, професора Голика Олександра Захаровича, засновника кафедри молекулярної фізики у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка, організатора досліджень рідкого стану речовин в Україні.

ПЕРЕДМОВА

В українських класичних університетах на фізичних факультетах традиційно читається досить великий курс загальної експериментальної фізики і майже такий же за обсягом курс теоретичної фізики. Курс експериментальної фізики покликаний показати студентам, майбутнім фізикам, як здійснюються відкриття фізичних законів шляхом накопичення дослідних фактів, їх об'єднання і наступного узагальнення. Тобто в цьому курсі експериментальної фізики подається матеріал в індуктивному плані – від окремих спостережень і досліджень до встановлення узагальнених законів природи. Навпаки, у курсі теоретичної фізики превалює дедуктивний метод – на основі певних загальних законів розглядаються питання застосування і розшифровки цих законів стосовно конкретних ситуацій.

Найбільш чітко ця схема поєднання двох підходів реалізується в курсах електрики (який закінчується встановленням рівнянь *Максвелла*) та електродинаміки, де розглядаються розв'язки системи рівнянь *Максвелла* для різних конкретних ситуацій. На жаль, між наявними курсами молекулярної фізики та статистичної фізики такої чіткої взаємоузгодженості немає.

Автори поставили собі за мету створити підручник із молекулярної фізики, який би індуктивним методом підводив студента до тих загальних законів (зокрема, до розподілу *Гіббса*), з якими він зустрінеться пізніше під час вивчення статистичної фізики. Ми також намагалися показати читачам, що молекулярна фізика не є і ніколи не стане завершеним розділом фізики. Вона розвивається, і в наш час – уточнюються старі результати, оновлюються, здавалося б, вже усталені поняття, надходить інформація про нові відкриття і про нову інтерпретацію давно відомих фактів. У кінці кожного розділу наведено відомості про сучасні задачі відповідного напрямку фізики. Не у всіх випадках ці відомості є достатньо повними через обмеженість обсягу підручника та недостатню математичну підготовку студентів першого курсу, на якому традиційно читається молекулярна фізика. Дрібним шрифтом подано матеріал, який має допоміжне значення.

В основу підручника, що пропонується читачеві, покладено досвід авторів, які протягом багатьох років читали курс молекулярної

фізики на стаціонарному та вечірньому відділеннях фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та на природничому факультеті Національного університету «Києво-Могилянська академія» (НаУКМА).

Згідно з прийнятою у більшості країн світу послідовністю викладання різних розділів фізики студент уперше зустрічається з проблемою з'ясування впливу мікрохарактеристик на макроявища саме у молекулярній фізиці. Ця обставина накладає на даний курс додаткові методичні вимоги.

Автори

Р. С.: Робота над підручником була завершена мною після смерті *Юрія Івановича Шиманського*. Він пішов від нас 2 березня 1998 року. В ім'я світлої пам'яті *Юрія Івановича*, цієї надзвичайно розумної, щирої і доброї людини, я взяла на себе обов'язок довести до видання нашу працю над підручником, паралельно читаючи курс молекулярної фізики в Національному університеті «Києво-Могилянська академія».

Я щиро вдячна рецензентам цього навчального посібника:

Л. А. Булавину, академіку НАН України, доктору фіз.-мат. наук, професору, завідувачу кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

А. В. Чалому, чл.-кор. АПН України, доктору фіз.-мат. наук, професору, завідувачу кафедри медичної і біологічної фізики Національного медичного університету;

Г. О. Пучковській, доктору фіз.-мат. наук, професору, завідувачу лабораторії фотоактивності Інституту фізики НАН України,

В. М. Сисову, доктору фіз.-мат. наук, професору кафедри молекулярної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка

за критичні зауваження і поради, які були висловлені ними після прочитання рукопису і які були враховані мною в остаточній редакції тексту.

Велику користь принесли мені при остаточній редакції поради та побажання моїх колег *Г. Ю. Рудько* (доктора фіз.-мат. наук, доцента НаУКМА та старшого наукового співробітника Інституту фізики напівпровідників НАНУ імені В. Є. Лашкарьова) та *П. І. Голода* (кандидата фіз.-мат. наук, доцента, завідувача кафедри фізико-математичних наук НаУКМА), які люб'язно погодилися першими прочитати рукопис, їм я сердечно вдячна.

Висловлюю також щирю подяку студентам НаУКМА *Н. В. Мельник*, *Н. П. Ковту* за допомогу в комп'ютерному наборі текстового матеріалу та підготовці ілюстративного матеріалу рукопису.

Також я дуже вдячна керівництву Національного університету «Києво-Могилянська академія», яке, вшановуючи пам'ять *Юрія Івановича Шиманського*, стимулювало роботу над підручником і фінансувало його видання.

Олена Шиманська

Вступ

Молекулярна фізика є розділом фізики, яка належить до фундаментальних галузей науки. З одного боку, фізика – це галузь, що охоплює знання про найбільш прості і в той же час про найбільш загальні закони природи, а з іншого – фізика є базою для багатьох інших галузей науки. Зокрема, вона є загальнотеоретичним фундаментом практично всіх природничих галузей науки та технічних дисциплін.

У фізиці виокремлюють розділи, і цей поділ можна проводити по-різному. Здебільшого поділ фізики на розділи здійснюють або за об'єктом дослідження, або за типом фізичних явищ, які вивчаються. Крім цього, існує поділ за методами, які використовуються при дослідженні. Чіткої межі між різними підходами до поділу фізики на розділи немає. Більш того, під час історичного розвитку кожного конкретного розділу фізики його задачі і методи дещо змінювались.

Що є предметом молекулярної фізики, які її задачі та методи дослідження?

Предмет молекулярної фізики. Молекулярна фізика є розділом фізики, в якому вивчаються фізичні властивості речовин у різних агрегатних станах у зв'язку з їх внутрішньою будовою.

Під знанням *внутрішньої будови* речовини в молекулярній фізиці розуміють сукупність відомостей про *структурні одиниці* речовини, їх взаємне розташування (що коротко зветься *структурою речовини*) та взаємодію і характер руху цих структурних одиниць.

Структурними одиницями речовин є молекули (можуть бути також і атоми або іони). Молекула є тією найменшою часточкою

тіла, яка ще зберігає його основні хімічні властивості (поняття «молекула» ввів *Гасенді*). Молекула, в свою чергу, складається із атомів, що теж мають складну будову. В молекулярній фізиці не вивчається будова самих молекул і атомів або інших структурних одиниць, а досліджується взаємне розташування цих структурних одиниць та як вони взаємодіють між собою.

Розміщення структурних одиниць та їх взаємодія обумовлюють макровластивості речовин. Наприклад, вугілля і алмаз складаються із одних і тих же атомів вуглецю, але мають різні макровластивості. Причина такої відмінності у макровластивостях полягає в тому, що атоми вуглецю цих речовин розміщені і взаємодіють по-різному.

Структурні одиниці знаходяться в неперервному тепловому русі. Першим, хто врахував рух структурних одиниць, був *Ломоносов*. Він є засновником молекулярно-кінетичних уявлень про будову речовини.

Основні розділи молекулярної фізики. Будь-яка речовина залежно від умов існування може знаходитись у трьох агрегатних станах: *газоподібному, рідкому і твердому*. Відповідно, у молекулярній фізиці є розділи, присвячені вивченню фізичних властивостей газів, твердих тіл і рідин. Крім цих трьох станів, прийнято виділяти ще четвертий *плазмовий стан*, п'ятий *надметалевий стан* та різні *мезофазні рідкокристалічні стани*. Плазмовий і надметалевий стани зазвичай розглядають в інших розділах фізики, а рідкі кристали та полімери належать до компетенції молекулярної фізики.

На рис. 1 наведено об'ємну діаграму стану типової однокомпонентної речовини в координатах P - V - T та три її проекції – P - V , P - T , V - T , де P - тиск, V - об'єм, T - температура. Всі можливі стани такої речовини реалізуються на тривимірній поверхні. Жодний рівноважний стан речовини не може характеризуватися набором параметрів P , V , T , який відповідає точкам, що лежать вище або нижче цієї тривимірної поверхні. Рівняння цієї поверхні можна представити як $P = P(V, T)$ або $f(P, V, T) = 0$. Проекції цієї поверхні на площини (P, V) , (P, T) , та (V, T) називаються відповідно P - V , P - T , V - T , – діаграмами.

На діаграмах відображено області існування речовини в трьох агрегатних станах – газоподібному, рідкому та кристалічному (твердому), які позначені літерами g , r , та k відповідно. Фізичні властивості речовини в цих трьох агрегатних станах різні і залежать від взаємного розміщення структурних одиниць речовини, їх взаємодії (сил притягання та відштовхування) та типу теплового руху.

В газах відсутній будь-який порядок у розташуванні молекул, тобто гази не мають структури. Відстань між молекулами в газах є

значно більшою за радіус міжмолекулярної взаємодії. Сили притягання і відштовхування між молекулами в газі практично відсутні. Тепловий рух має поступальний характер.

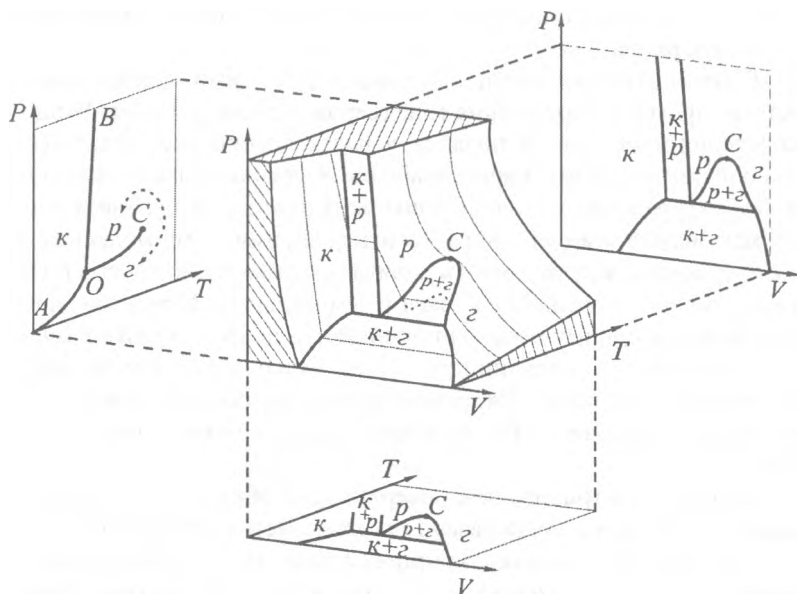


Рис. 1. Тривимірна діаграма P, V, T станів однокомпонентної (чи індивідуальної) речовини та проєкції на площини (P,V) , (P,T) , (V,T) , де κ – область існування кристалу, ρ – область існування рідини, z – область існування газу, C – критична точка, O – потрійна точка

Молекули рухаються прямолінійно і рівномірно, доки не натраплять на стінку посудини або іншу молекулу. Зіткнення молекул має випадковий характер, тому і зміна напрямку руху відбувається довільно. В результаті тепловий рух в газах є неупорядкованим. В середньому в будь-який момент часу в будь-якому напрямку рухається однакова кількість молекул. Якщо молекула складається із декількох атомів, то після зіткнення вони можуть набувати обертального і коливного руху.

В кристалах структурні одиниці (молекули, атоми або іони) розміщені у вершинах елементарних комірок (кубів, паралелепіпедів, призм), які утворюють просторову кристалічну ґратку. В цій ґратці спостерігається періодична повторюваність у розміщенні частинок, яка зберігається по всьому кристалу. Така повторюваність називається дальнім порядком у розташуванні структурних елементів. Віддалі між частинками невеликі (порядку розмірів самих частинок), тому істотну роль в цьому випадку відіграють сили

міжчастинкової взаємодії. Частинки не можуть поступально рухатись, а коливаються відносно положень рівноваги. Цей рух відбувається вздовж будь-яких ліній, тому коливний рух частинок у вузлах кристалічної ґратки є хаотичним. Переміщення молекул із одного положення рівноваги в інше можливе, але воно відбувається досить рідко.

Рідкий стан речовини за своїми фізичними властивостями займає проміжне положення між твердим тілом та газом. У рідині спостерігається деякий порядок у розташуванні молекул лише в ближньому оточенні кожної довільної частинки. Така впорядкована структура називається ближнім порядком рідини. Сили взаємодії між молекулами в рідині є досить великими, тому молекули, як і в твердому тілі, здійснюють коливання навколо положень рівноваги, але ці положення рівноваги є тимчасовими. Молекули, поколившись в одному положенні рівноваги, перестрибують в інше і там продовжують коливний рух. Поступальний рух при перестрибуваннях є хаотичним. Якщо ж на рідину діє певна зовнішня сила, то перестрибування відбуваються в напрямку дії цієї сили, і рідина тече.

На рис. 1 на тривимірній поверхні крім областей існування газу, рідини та кристалу показано також області співіснування газу і рідини, рідини і кристалу, кристалу і газу. Ці області обмежені і позначені як $(g + p)$, $(p + k)$, $(k + g)$ відповідно. Области співіснування показано також на проекціях тривимірної поверхні на площини (P, V) , (V, T) . Інша картина спостерігається при проектуванні тривимірної поверхні $f(P, V, T) = 0$ на площину (P, T) . У цьому випадку області співіснування $(g + p)$, $(p + k)$ та $(k + g)$ розташовані перпендикулярно до площини (P, T) , а отже, проєктуються на неї у вигляді кривих OC , OB , та AO . Ці криві називаються *кривими фазової рівноваги* рідина-газ (OC), кристал-рідина (OB) та кристал-газ (AO).

Поняття фази та агрегатного стану нетотожні. В термодинаміці, коли йдеться про термодинамічну систему, в якій речовина може знаходитись у декількох агрегатних станах, оперують поняттям *фаза*. Якщо система складається із однорідної (або гомогенної) речовини, то говорять, що вона складається із одної *фази*. Якщо система складається із декількох гомогенних частин, що мають між собою поверхню розділу (тобто, якщо система гетерогенна), то говорять, що вона складається із декількох фаз. При зміні умов речовина може переходити із однієї фази в іншу. Процеси, при яких речовина переходить із однієї фази в іншу називаються *фазовими переходами*. Типовими фазовими переходами є випаровування і конденсація, плавлення і кристалізація, возгонка і сублимація. Ці процеси відбуваються в системі, якщо зміну її стану здійснюва-

ти шляхом перетину кривих OC , OB , AO діаграми P - T . Ці фазові переходи називають фазовими переходами I роду. Їхньою характерною особливістю є наявність захованої теплоти переходу $\lambda \neq 0$, стрибкоподібної зміни питомого об'єму та густини, внутрішньої енергії та ентропії.

При певних умовах система може складатись із трьох фаз, які знаходяться у різних агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному. Тому може спостерігатися співіснування не лише двох фаз, а всіх трьох. Такі умови реалізуються в потрійній точці O , в якій перетинаються три криві фазової рівноваги.

В кінці кривої фазової рівноваги рідина-газ знаходиться критична точка C . Якщо змінювати тиск P і температуру T таким чином, щоб послідовність станів «обходила» критичну точку C на діаграмі P - T (див. пунктир на рис. 1), то можна здійснювати перехід від газу до рідини (і навпаки) неперервно, не спостерігаючи співіснування двох фаз.

Існують ще так звані фазові переходи II роду, які відбуваються всередині одного агрегатного стану речовини. Для них захована теплота фазового переходу рівна нулеві ($\lambda = 0$). При цих переходах фізичні властивості речовин, такі як густина, об'єм, внутрішня енергія, ентропія в момент переходу не змінюються. Але змінюються стрибком їхні температурні залежності, тобто їхні перші похідні, які пов'язані з теплоємністю, тепловим розширенням. До таких фазових переходів II роду належать: перехід феромагнетика в парамагнетик, перехід металу в надпровідний стан, перехід рідкого гелію в надплинний стан.

У процесі викладання цього курсу ми неодноразово будемо звертатись до діаграм, що представлені на рис. 1.

Окрім фізичних властивостей речовин в трьох агрегатних станах (газоподібному, рідкому і твердому) і фазових переходів, у молекулярній фізиці також вивчаються:

- а) явища переносу, до яких належать дифузія, в'язкість, теплопровідність;
- б) поверхневі явища на межі поділу середовищ (наприклад, поверхневий натяг рідин);
- в) критичні явища;
- г) розчини і суміші різних речовин, оскільки речовини не обов'язково складаються зі структурних одиниць одного сорту;
- д) полімери;
- е) рідкі кристали.

Все перелічене складає основний зміст молекулярної фізики.

Задачі молекулярної фізики. Із визначення молекулярної фізики безпосередньо випливає її основна задача – знаходження взаємозв'язків між макроскопічними властивостями тіл, особли-

востями протікання макроявищ із мікроскопічними характеристиками тіл.

Молекулярна фізика вирішує проблему, як і чому із даних структурних одиниць за певних зовнішніх умов утворюється тіло в тому чи іншому агрегатному стані з певними макровластивостями; відповідає на запитання про те, чому відбуваються спостережувані механічні і теплові макропроцеси. Подібні проблеми і задачі вирішують також і інші розділи фізики та галузі науки щодо електричних, оптичних, хімічних, біологічних та інших процесів і властивостей тіл. Отже, вивчаючи молекулярну фізику, ми на конкретних прикладах знайомимось із методологією практично всіх природничих галузей сучасної науки.

Встановлення взаємозв'язків між макровластивостями і мікрохарактеристиками тіл, окрім суто пізнавального значення, має важливий прикладний аспект, бо такі взаємозв'язки використовуються в розробці методів пошуку і створення речовин із заданими фізичними властивостями. Звідси стає зрозумілим, що молекулярна фізика є теоретичною базою всього матеріалознавства в широкому розумінні цього слова та інших інженерних дисциплін, таких як, наприклад, теплотехніка.

Методи молекулярної фізики. Для розв'язання задач молекулярної фізики застосовують низку методів. Оскільки молекулярна фізика є одним із розділів загальної фізики, то, безумовно, і користуються загальнофізичними методами, які поділяються на *експериментальні* та *теоретичні*.

У молекулярній фізиці використовуються як суто специфічні для неї експериментальні методи, так і методи, що притаманні іншим розділам фізики, але які надають відомості про ті чи інші деталі внутрішньої будови тіл. Усі експериментальні методи молекулярної фізики можна умовно розподілити на декілька груп.

До *першої групи* належать методи вивчення механічних і теплових (термічних і калоричних) властивостей тіл. Це є методи з вивчення стисливості, міцності, в'язкості, швидкості і поглинання звуку, теплового розширення, теплоємності, теплопровідності, теплот перетворень і т. ін.

До *другої групи* належать методики з вивчення взаємного розташування структурних одиниць у речовині (рентгенографія, нейтронографія, електроннографія та ряд інших новітніх структурних методів). Ці методи дають також певну інформацію і про самі структурні одиниці.

Третю групу складають методи, за допомогою яких вивчають динаміку переміщення структурних одиниць – характер і тип теплового руху. Динаміка руху структурних одиниць вивчається за розсіюванням світла, розсіюванням повільних нейтронів, за діелектричною і магнітною сприйнятливостями і т. ін.

До четвертої групи належать методи з вивчення міжчастинкової взаємодії. Тут майже повністю відсутні прямі методи, і відомості про взаємодію частинок речовини здебільшого доводиться отримувати непрямими вимірюваннями.

Теоретичні методи також можуть бути розподілені на групи. Розрізняють метод *принципів* (постулатів), метод *моделей* і метод *математичних гіпотез*. Метод *принципів* полягає в тому, що на основі узагальнення численних експериментальних фактів, як правило результатів макроскопічних досліджень, формулюється декілька аксіом – принципів, і обумовлюються правила використання цих постулатів.

Найяскравішим прикладом використання методу принципів є термодинаміка. Спостереження за поведінкою ізольованих систем дали змогу сформулювати *нульовий закон термодинаміки* – принцип встановлення рівноваги¹. Поширення закону збереження енергії на випадки протікання різних макропроцесів у термодинамічних системах привело до формулювання *першого закону термодинаміки*. Більш детальний аналіз оборотних і необоротних процесів дозволив сформулювати *другий закон термодинаміки*. Нарешті на основі дослідження поведінки речовин при низьких температурах було сформульовано теплову теорему *Нернста* і пов'язаний із нею *третій закон термодинаміки*.

Математично закони термодинаміки звичайно записують у диференціальній формі. Припускаючи аналітичність відповідних функціональних залежностей, у термодинаміці широко користуються правилами диференціального числення. Після перших своїх кроків наука про теплові машини термодинаміка поступово і в той же час досить швидко розширила коло своїх задач та об'єктів дослідження. На сьогодні *термодинаміка* – це розділ науки, який вивчає макровластивості порівняно великих систем, не заглиблюючись у деталі їх внутрішньої будови. Такий загальний підхід забезпечує термодинаміці можливість розв'язання досить широкого кола задач. Вона є дуже зручним апаратом для систематизації і вивчення взаємозв'язку результатів різних макроскопічних досліджень. Щодо розгляду механічних і теплових властивостей речовини термодинаміка може трактуватись як розділ молекулярної фізики. Ми почнемо знайомство з молекулярною фізикою із вивчення основ термодинаміки.

Після систематизації результатів макроскопічного експериментального матеріалу і попереднього його осмислення дослідник відчуває потребу дати встановленим макрозаконотвірностям більш

¹ Деякі автори вважають, що за нульовий закон термодинаміки треба прийняти визнання існування температури

глибоке пояснення. Людська свідомість побудована так, що нам завжди бажано певне складне явище звести до більш простих, вже відомих. Зробити це цілком і повністю ніколи не вдається, і тому дослідник на етапі систематизації та поглибленого аналізу експериментальних даних (чи спостережень) намагається створити модель складного явища чи об'єкта. Це і є, по суті, першим кроком на шляху зведення складного явища до більш простих. Часто тут використовуються аналогії з іншими явищами, запозичення відомостей із інших розділів фізики та галузей науки. Підкреслимо, що будь-яка модель ніколи не відбиває абсолютно всі особливості реальності, але вдало вибрана модель повинна відображати принаймні найголовніші риси того явища чи об'єкта, які вивчаються. Хороша модель є надійною основою життєздатності створюваної «мікроскопічної теорії». Такий напрям побудови теорії і є *методом моделей*. До нього наближається метод *математичних гіпотез*, коли «модель» формулюється математичними засобами. Прикладом може бути ситуація, у якій припускається, що дане конкретне явище описується певним класом математичних функцій (аналітичних, однорідних, періодичних і таке інше).

Загальних рецептів вибору і фізичних моделей, і математичних гіпотез не існує. Тут велику роль відіграє інтуїція та ерудиція дослідника. В науці, як правило, одне і те ж явище описують і більш простими, і більш складними моделями. В першому випадку досягається мета з'ясування фізичної сутності явища, а в другому – більш точне кількісне його описання. Трапляються і інші ситуації, коли різні моделі описують різні боки одного і того ж явища.

Після вибору фізичної моделі і математичної гіпотези настає етап вибору способу описання на їхній основі того явища, яке вивчається. В багатьох галузях науки використовуються якісні (словесні) описання. У фізиці, як правило, йдеться про вибір математичного апарату. У молекулярній фізиці, спираючись на загальне положення про те, що тіло складається з частинок, які рухаються і взаємодіють між собою, припускають, що їхній рух можна описати законами механіки. Оскільки математичні апарати і класичної, і квантової механіки відомі, то вважається, що їх можна безпосередньо використовувати при побудові «мікроскопічної теорії» у молекулярній фізиці. Досить велике коло задач можна вирішити припускаючи, що рух частинок описується законами класичної механіки.

Як правило, об'єкт дослідження молекулярної фізики складається з величезного числа структурних одиниць, і при динамічному підході необхідно записати відповідне число рівнянь, задати відповідну кількість початкових і граничних умов. Ще не так давно вважалось очевидним, що тут технічні труднощі переростають у принципові, і динамічний підхід є безперспективним. Але розви-

ток електронної обчислювальної техніки (підвищення швидкодії та пам'яті ЕОМ) дав змогу на новому рівні повернутись до динамічного підходу розв'язання задач молекулярної фізики. Відповідний метод одержав назву *методу молекулярної динаміки*. Поки що за допомогою машинного моделювання вдається розглядати системи з порівняно невеликою кількістю частинок (декілька тисяч). Цей метод на сьогодні ще не дозволяє встановлювати аналітичні залежності між різними макрохарактеристиками термодинамічних систем. Здебільшого доводиться задовольнятися цифровим чи графічним представленням результатів відповідних обчислень. Але важливо, що ідея динамічного підходу спрацює і дає можливість порівнювати результати, отримані за допомогою «машинних експериментів», з результатами обчислень, проведених іншими способами, зокрема такими, які базуються на теорії ймовірності.

Велике число структурних одиниць у реальній макросистемі може розглядатися як велика кількість об'єктів складної системи. Нас рідко цікавить поведінка кожного окремого об'єкта такої системи. Здебільшого ми цікавимося деякими усередненими за всіма об'єктами і за часом величинами, які безпосередньо проявляються у макроскопічному поведінці системи. Ця обставина приводить до того, що нас фактично цікавить деякий усереднений результат.

Досвід і досліди свідчать про те, що при великій кількості об'єктів можна скористатись методами статистики чи теорії ймовірностей. Такий підхід і використання відповідного математичного апарату одержали назву *статистичного методу* у фізиці рівноважних систем і *методу фізичної кінетики* у фізиці незворотних процесів. Обидва ці математичні методи стосовно фізичних об'єктів розвинулись у самостійні розділи теоретичної фізики, але з точки зору вивчення природи речовини вони є розділами молекулярної фізики.

Давши визначення молекулярній фізиці, розглянувши її предмет, сформулювавши її задачі і методи, ми одночасно торкнулись питання взаємозв'язу молекулярної фізики з іншими розділами фізики та галузями як фундаментальних, так і прикладних наук. Більш детально це можна зробити після вивчення курсу і формулювання сучасного стану молекулярної фізики та задач, які на сьогодні стоять перед нею. Ми будемо намагатись це робити в кінці кожного розділу, а зараз доцільно зупинитись на задачах курсу молекулярної фізики як розділу експериментальної загальної фізики в цілому.

У вищих навчальних закладах нашої країни, залежно від майбутнього фаху спеціаліста, курс фізики читається не тільки у різних об'ємах, а й будується по-різному. У багатьох вузах на неспе-

ціальних факультетах читають курс фізики, в якому поряд з експериментальною фізикою викладають елементи теоретичної фізики. На фізичних же факультетах класичних університетів і на фізикоматематичних факультетах педагогічних університетів курси експериментальної і теоретичної фізики читають окремо. У кожному підході є свої переваги і недоліки.

Фізика по своїй суті є експериментальною наукою. Без оволодіння логікою і технікою методів експериментальних досліджень майбутній дослідник чи педагог – викладач фізики – не сформується. Тому студентам-фізикам украй необхідний курс експериментальної фізики, під час вивчення якого формується культура експериментатора, яка потрібна і майбутньому теоретику. Тут же прищеплюються методи первинного осмислення експериментальних даних і способи формулювання задач для подальшого абстрактного аналізу – створення основоположних принципів відповідної теорії.

Із сказаного щодо всієї фізики в цілому випливають задачі курсу молекулярної фізики, слухання якого доповнюється також лабораторними заняттями. Під час вивчення цього курсу студент має оволодіти основними ідеями експериментальних методів молекулярної фізики, навчитися оцінювати достовірність одержаних дослідних результатів та засвоїти методи їх упорядкування. На конкретних прикладах студент повинен визначити, як і чому були вибрані ті чи інші моделі та математичні гіпотези. Необхідно, щоб молода людина усвідомила, як на основі експериментальних даних і вибраних моделей будуються напів'якісні «мікроскопічні теорії» та як у результаті аналізу їхніх недоліків формулюються врешті-решт ті загальні положення, що лежать в основі відповідних розділів теоретичної фізики.

Для ознайомлення студентів з історією розвитку молекулярної фізики в кінці підручника подано додаток, який називається «Галерея портретів великих фізиків, які працювали в галузі молекулярної фізики». В цьому додатку вміщено портрети і короткі біографії видатних учених минулого і сучасності, які своєю копіткою, невтомною працею і допитливим розумом заклали фундамент сучасної молекулярної фізики. В кожній біографії наведено основні дані про життєвий і творчий шлях вченого, а також одержані результати в тих галузях, в яких вони багато зробили для розвитку фізичних знань. Ці вчені походять із різних країн і з різних культурних кіл. Вони, кожний в свій час, вирішували долю розвитку молекулярної фізики ті інших галузей знань. Серед них – засновники наукових шкіл і напрямів, автори відкриттів.

І зараз багато вчених в повному розквіті творчих сил і талантів ведуть дослідження в різних галузях молекулярної фізики і розвивають цю галузь науки.

Розділ перший

ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

У термодинаміці вивчаються макроскопічні властивості тіл і різні макропроцеси в них без розгляду мікроструктури і внутрішнього механізму явищ.

Термодинаміка побудована на чотирьох істинах, які прийнято називати *началами* (або *законами*). Вони представляють істини, що знайдені емпірично (експериментально) і не можуть бути виведені з інших більш основних начал. Незважаючи на емпіричність шляху їх одержання, справедливність цих начал абсолютно достовірна.

Нульове начало термодинаміки пов'язується з фактом існування рівноважного стану системи. Перше начало термодинаміки було встановлено у працях *Роберта Майєра* (1842), *Джоуля* (1843) і *Гельмгольца* (1847). Друге начало було вперше висловлено *Саді Карно* (1824) у формі, що відповідала уявленням про теплоту того часу. *Клаузіус* (1850) удосконалив ідеї *Карно*, трактуючи теплоту як форму енергії. *Клаузіус* і *Томсон* (лорд *Кельвін*) (1851) вважаються разом з *Карно* засновниками термодинаміки. Подальший розвиток термодинаміки пов'язаний з іменами *Гельмгольца* і *Гіббса*, які ввели поняття про вільну енергію і термодинамічний потенціал та розвинули вчення про необоротні процеси. У 1912 р. *Нернст*, виходячи з виведеного ним теплового закону, обґрунтував принципову недосяжність абсолютного нуля по температурі, що є *третьім* началом термодинаміки.

Термодинаміка є наукою про енергію та її властивості, тому стосується всіх розділів фізики та хімії. Начала термодинаміки виконуються незалежно від конкретної природи тіл, з яких

складається система. Тому співвідношення між фізичними величинами, які встановлює термодинаміка, мають універсальний характер. Вони однаково застосовуються як до молекулярних явищ, так і до явищ, що відбуваються у всесвіті. Фізика, хімія і техніка (парова) розвиваються із допомогою термодинаміки. Уже прийшов час, коли і біологія розуміє її світове значення. З огляду на начала термодинаміки, вдається передбачити нові істини, нові закономірності між явищами, а отже, і нові властивості матерії. Ці передбачення підтверджуються дослідями.

§ 1. Основні поняття термодинаміки

Термодинаміка оперує низкою понять, яким необхідно дати чітке визначення. До основних понять належать: 1) термодинамічна система; 2) термодинамічний стан; 3) параметри стану; 4) термодинамічний процес. Інші поняття будемо розкривати під час розгляду матеріалу.

1. *Термодинамічна система* — це частина фізичного простору, тим чи іншим способом відокремлена від решти світу (від оточуючого середовища).

Відкрита термодинамічна система — це система, що обмінюється з оточуючим середовищем речовиною (часточками).

Замкнута (закрита) термодинамічна система — це система, яка не обмінюється речовиною з оточуючим середовищем.

*Ізольована система*¹ — це система, яка не обмінюється з оточуючим середовищем ні речовиною, ні енергією.

2. *Термодинамічний стан* — це стан термодинамічної системи, який характеризується всією сукупністю його макроскопічних властивостей — параметрів стану.

З досліду відомо, що стан термодинамічної системи залежить від зовнішніх умов, тобто від характеру зв'язку з оточуючим середовищем. Розрізняють *рівноважний, нерівноважний, стаціонарний і нестаціонарний* стани. При незмінних зовнішніх умовах у системі через деякий час встановлюється *стаціонарний стан*. Ми ще повернемося до уточнення визначення цього стану, а зараз зазначимо, що в окремому випадку зовнішніх умов (при повній ізоляції системи від оточуючого середовища) в системі, як свідчить дослід, рано чи пізно встановлюється *рівноважний стан*.

Рівноважний стан — це такий незмінний із часом стан, який не потребує для свого підтримання будь-яких процесів у оточуючому

¹ Різні автори і дослідники по-різному вживають ці терміни. Зокрема, іноді відсутність обміну і речовиною, і енергією з оточуючим середовищем пов'язують з терміном «закрита система», а під «ізольованою системою» розуміють систему, яка не обмінюється з оточуючим середовищем тільки енергією.

середовищі. Дослід показує, що ізольована система, незалежно від початкових умов, набуває рівноважного стану і самочинно вийти із нього не може.

Нерівноважний стан – це стан, який, навіть при фіксованих зовнішніх умовах, змінюється з часом.

Означення рівноважного стану, що безпосередньо впливає із численних спостережень за ізольованими системами, є твердженням (постулатом), яке називають *нульовим законом* термодинаміки¹. Деякі автори схильні розглядати рівноважний стан як окремий випадок стаціонарного стану. Ми будемо дотримуватись дещо іншої точки зору і визначатимемо стаціонарний термодинамічний стан таким чином.

Стаціонарний стан – це стан термодинамічної системи, який не змінюється з часом, але для свого підтримання потребує здійснення певних процесів в оточуючому середовищі. Найкраще зрозуміти відміну між стаціонарним і рівноважним станами можна на такому прикладі. Розглянемо однорідну систему у вигляді бруска твердого тіла правильної геометричної форми. Якщо до одного кінця такого тіла підводити енергію шляхом теплопередачі з постійною швидкістю (із заданою постійною потужністю), а з протилежного кінця з такою ж швидкістю тепло відводити від системи, то вздовж тіла встановиться незмінний із часом лінійний розподіл температури. Незмінними будуть також всі інші макроскопічні фізичні характеристики системи. Це і буде стаціонарний термодинамічний стан системи (у вузькому розумінні цього терміна, якого ми будемо притримуватись). Очевидно, що такий стаціонарний стан реалізується завдяки молекулярно-кінетичному процесові теплопровідності. Отже, наявність чи відсутність процесів із термодинамічної і «мікроскопічної» точок зору далеко не завжди збігаються.

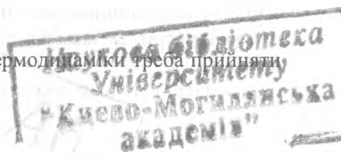
Нестаціонарний стан системи – це стан, який в кожному із перерізів об'єму досліджувана система змінюється з часом.

Даючи ці визначення, ми вживали за необхідності такі інтуїтивно зрозумілі поняття, як фізична властивість, фізична величина, термодинамічний параметр тощо. Дамо визначення принаймні деяким із них.

3. *Термодинамічним параметром* ми будемо називати таку макроскопічну властивість системи, яка має об'єктивну міру, тобто може бути охарактеризована кількісно.

Із великого числа термодинамічних параметрів особливо часто використовують температуру T , об'єм V , тиск P , масу m і густину ρ чи питомий об'єм ϖ . Температура T є одним із найбільш важливих

¹ Деякі автори вважають, що за нульовий закон термодинаміки треба прийняти визнання існування температури.



і в той же час найбільш складних понять у фізиці. З поняттям «температура» ми будемо знайомитись поступово, а її фізичний зміст розкриватимемо протягом вивчення всього курсу. Поки що будемо спиратися на інтуїтивне її сприйняття, як «ступеня нагрітості тіла», який своєю різницею вказує на напрямок і швидкість теплопередачі від одного тіла до іншого. Фактично, у термодинаміці цю характеристику слід віднести до первісних понять ¹.

Нагадаємо, що історично спочатку виникли різні емпіричні шкали температур, за якими кількісна оцінка температури тіла істотно залежала від вибору конструкції термометра, термометричної речовини, вибору термометричного параметра і вибору опорних точок шкали. Найбільш зручною виявилась стоградусна шкала *Цельсія*, яка була потім удосконалена *Кельвіном*, на честь якого названа одиниця температури – один *Кельвін* ².

З поняттям *об'єму* читач знайомий із повсякденного життя та з елементарної математики. Об'єм V є характеристикою розміру системи чи тіла. Зазначимо, що така термодинамічна система, як газ, не має власного об'єму. Об'єм газу визначається розмірами посудини, в якій він знаходиться. Змінюємо об'єм посудини – змінюємо об'єм газу.

Величину об'єму та його зміну ми будемо, як правило, кількісно характеризувати одиницею із загально прийнятої зараз міжнародної системи одиниць СІ, тобто кубічним метром (m^3). Зміна об'єму завжди пов'язана з макроскопічним переміщенням тіла чи його частин. При цьому виконується механічна *робота*, що пов'язана з дією певних сил. Ми здебільшого розглядатимемо зміни об'єму лише однорідних ізотропних текучих тіл (про інші випадки йтиметься окремо). Іноді зручно вживати поняття *питомого об'єму* v . Питомий об'єм v рівний об'єму одиниці маси: $v = \frac{V}{m}$. Питомий об'єм обернено про-

порційний густині тіла: $v = \frac{1}{\rho}$.

Напружений стан термодинамічних систем характеризується скалярною величиною – *тиском* P . За визначенням, тиском називається величина, що дорівнює границі відношення нормальної складової сили F_n до площі S , на яку діє ця сила. Таким чином:

$$P = \lim F_n/S = (dF/dS)_n.$$

¹ Ми не будемо розглядати різні конкретні прийоми вимірювання температури, вважаючи, що вони знайомі читачеві із шкільного курсу фізики, а для знайомства із специфічними особливостями таких вимірювань рекомендуємо монографії з термометрії та калориметрії і книжки з методики проведення лабораторних робіт.

² Більш детально про введення цієї одиниці буде сказано нижче.

При рівномірному розподілі сили:

$$P = F_n/S.$$

В системі СІ за одиницю сили вибрано один ньютон, а за одиницю тиску – один паскаль ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$). Поряд з використанням одиниці 1 Па часто користуються більшою одиницею – 1 бар (новий) $= 10^5 \text{ Па} = 10^5 \text{ Н/м}^2$, а також одиницями інших систем та позасистемними одиницями.¹

4. *Термодинамічний процес* – це будь-яка макроскопічна зміна термодинамічного стану системи. Із визначення випливає, що термодинамічні процеси не збігаються з молекулярно-кінетичними процесами. Зокрема, при наявності незмінного градієнта температури у системі реалізується стаціонарний термодинамічний стан, тобто термодинамічні процеси відсутні. В той же час зрозуміло, що в такій системі відбувається молекулярно-кінетичний процес теплопровідності.

Будь-який термодинамічний процес викликається певними змінами в оточуючому середовищі. Такі зміни порушують рівновагу між оточуючим середовищем і термодинамічною системою. При протіканні будь-якого термодинамічного процесу в кожному момент часу термодинамічна система знаходиться в нерівноважному стані, який в більшій чи меншій мірі відхиляється від того рівноважного стану, який може реалізуватися в системі, якщо зафіксувати зовнішні умови, що реально існують саме в цей момент часу. Проте зовнішні умови можуть змінюватись настільки повільно, що відхиленнями від рівноваги в кожному даний момент часу можна нехтувати. Такий термодинамічний процес можна представити як послідовність статичних станів, що плавно та неперервно переходять один в другий. Відповідний термодинамічний процес називають *квазі-статичним*. Якщо при квазістатичному процесі відсутні явища тертя або інші процеси, що приводять до непродуктивного розсіяння енергії, то такі процеси називають *квазірівноважними*. Розрізняють ще *стаціонарні, періодичні і релаксаційні термодинамічні процеси*. Про їх визначення доцільно поговорити після розгляду деяких прикладів.

¹ У фізичній системі СГС, де за одиницю сили вибрано *дину*, а одиницею площі є 1 см^2 , використовувалась одиниця тиску – барія (старий бар) ($1 \text{ барія} = 1 \text{ дина} / 1 \text{ см}^2$). Раніше використовувалась ще система МТС, в якій за одиницю тиску правила $1 \text{ п'єза} = 1 \text{ стен} / 1 \text{ м}^2$. Крім того, часто ще використовують технічну систему МКГС, в якій одиницею тиску є одна технічна атмосфера $1 \text{ ат} = 1 \text{ кГ} / 1 \text{ см}^2$ (фактично, це позасистемна одиниця тиску). Позасистемною одиницею тиску є також одна фізична атмосфера $1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 760 \text{ Тор}$.

Наведемо деякі співвідношення між різними одиницями тиску:

$1 \text{ атм} = 76 \text{ см} \cdot 13,59 \text{ Г/см}^3 = 1033 \text{ Г/см}^2 = 1,033 \text{ кГ/см}^2 = 1,033 \text{ ат} = 1033 \cdot 981 \text{ дин/см}^2 = 1,013 \cdot 10^6 \text{ Н} / 10^4 \text{ м}^2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1013 \text{ гектоПа} = 101,3 \text{ кПа} = 1,013 \text{ бар} = 1013 \text{ мм рт. ст.}$

Термодинамічні процеси можна розділити на групи за ознакою зміни зовнішніх умов, що породжують виникнення термодинамічного процесу. Термодинамічні процеси можуть породжуватись:

- а) попередніми змінами зовнішніх умов – це *релаксаційні* процеси переходу до нового стану рівноваги;
- б) одночасними змінами зовнішніх умов (зокрема, це може бути *стаціонарний* чи навіть *квазістатичний* процес);
- в) і попередніми, і одночасними змінами зовнішніх умов, що, очевидно, є найбільш загальним випадком.

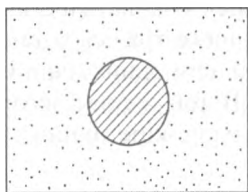


Рис. 1.1. Схематичне зображення дослід з вивчення релаксаційних явищ у системі: металеву кулю в газовому чи рідкому середовищі

Розглянемо спочатку приклад термодинамічного процесу, який обумовлюється попередніми змінами зовнішніх умов. Нехай термодинамічна система являє собою металеву кулю (матеріал із великим значенням коефіцієнта теплопровідності), що знаходиться в оточуючому її газовому середовищі (рис. 1.1). Спочатку температура середовища підтримується сталою і рівною $T_{1, \text{зовн}}$

(рис. 1.2). Очевидно, що і температура нашої термодинамічної системи (металевої кулі) T при цьому буде рівною також $T_{1, \text{зовн}}$. Далі нехай в момент часу $t = t_0$ температура середовища раптово підвищилась до значення $T_{2, \text{зовн}}$ і надалі залишається незмінною. Виникає запитання – як буде поводити себе при цьому температура T розглядуваної термодинамічної системи?

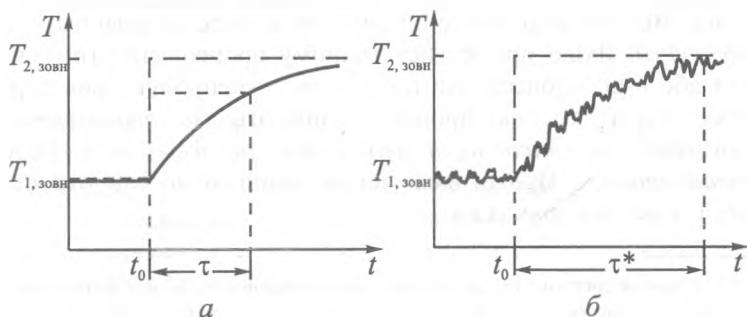


Рис. 1.2. Графіки зміни температури металеві кулі (суцільні лінії) при раптовому підвищенні температури оточуючого середовища (штрихові лінії): а – результат обчислень температури за ідеалізованою схемою (без урахування флуктуацій), який описує релаксаційний процес переходу до нового стану теплової рівноваги; б – якісний графік зміни температури системи при наявності флуктуацій

Найбільш просто на це запитання ми можемо дати відповідь, припустивши, що теплопровідність матеріалу металеві кулі на-

стільки велика, що можна нехтувати нерівномірністю прогріву кулі, тобто вважати температуру в усіх точках кулі однаковою. Отже, при цьому ми нехтуємо як макроскопічними відхиленнями температури від середнього значення, так і «мікроскопічними» флуктуаційними змінами температури.

Спочатку ми будемо нехтувати флуктуаційними відхиленнями температури і по часу, і по координаті. Крім зроблених припущень, ми будемо вважати справедливим закон *Ньютона* для теплообміну про те, що кількісно теплопередача від оточуючого середовища до розглядуваного тіла описується формулою:

$$\delta Q = \alpha S (T_{\text{зовн}} - T) dt, \quad (1.1)$$

де δQ – передана кількість тепла, α – коефіцієнт теплопередачі, $S = 4\pi R^2$ – площа поверхні кулі, $T_{\text{зовн}} = \text{const}$ – температура оточуючого середовища при $t \geq t_0$, T – біжуче значення температури кулі, dt – проміжок часу, за який передається тепло δQ .

Очевидно, що одержане тепло δQ викличе підвищення температури тіла на dT :

$$dT = \frac{\delta Q}{mc} = \frac{\delta Q}{\rho V c}, \quad (1.2)$$

де c – питома теплоємність матеріалу кулі, $m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$ – маса термодинамічної системи, тобто металевої кулі.

Об'єднуючи вирази (1.1) та (1.2), одержуємо просте диференціальне рівняння:

$$dT = \frac{\alpha 4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho c} (T_{\text{зовн}} - T) dt. \quad (1.3a)$$

Розділивши змінні, це рівняння можна переписати так:

$$-\frac{d(T_{\text{зовн}} - T)}{T_{\text{зовн}} - T} = \frac{3\alpha}{\rho c R} dt. \quad (1.3б)$$

Вибравши як початкові умови дослідження значення часу t_0 і температуру системи T_1 та взявши означений інтеграл в межах від (t_0, T_1) до довільної точки (t, T) , отримаємо:

$$\ln \frac{T_{\text{зовн}} - T}{T_{\text{зовн}} - T_1} = \frac{3\alpha}{\rho c R} (t - t_0), \quad (1.4)$$

або

$$T = T_{\text{зовн}} - (T_{\text{зовн}} - T_1) \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right), \quad (1.5)$$

де $\tau = \frac{\rho c}{3\alpha} R$ – час релаксації, тобто проміжок часу, за який початкове відхилення температури системи (кулі) від оточуючого середовища ($T_{\text{зовн}} - T_1$) зменшується у e разів.

Графік одержаної залежності (1.5) показано на рис. 1.2а.

Важливо зазначити, що час релаксації залежить від властивостей системи (c , ρ), від характеру взаємозв'язку системи з оточуючим середовищем (α) та розмірів системи (R).

Проведений вище розрахунок зміни температури в досить ідеалізованій системі разом із важливими результатами – розглядом релаксаційного термодинамічного процесу переходу до нового стану рівноваги – має і деякі недоліки через зроблені наближення. Зокрема, згідно одержаної формули (1.5) встановлення нової теплової рівноваги, коли $T = T_{2, \text{зовн}}$, мусить реалізуватись через нескінченно великий проміжок часу $t - t_0 = \infty$. У дійсності, помістивши термометр (який можна розглядати як термодинамічну систему) в нове середовище, ми ніколи не чекаємо нескінченно довго для визначення температури середовища за показами термометра. Пояснюється це, принаймні, двома обставинами.

По-перше, кожний реальний вимірювальний прилад має характеристику, яку називають чутливістю приладу і яку узгоджують з ціною поділки його шкали. Очевидно, що, коли різниця ($T_{\text{зовн}} - T$) стане меншою за ціну поділки (здебільшого беруть 0,5 ціни поділки), ми вже практично не зможемо помітити різницю температур між середовищем і термометром. По-друге, є ще більш принципова причина того, що нам не потрібно нескінченно довго чекати встановлення нової теплової рівноваги. Справа в тому, що кожний реальний фізичний величині притаманні *флуктуації* – випадкові відхилення її істинного значення від усередненої величини (детальніше про флуктуації йтиметься в розділі третьому).

З теорії флуктуацій відомо, що середнє квадратичне відхилення температури становить:

$$\sqrt{(\Delta T)^2} = \sqrt{\frac{kT^2}{mc}}. \quad (1.6)$$

Із наведеної формули видно, що *флуктуаційні відхилення* температури зменшуються зі збільшенням розмірів системи, бо $m = \rho V$. Тому, нехтуючи флуктуаціями температури оточуючого середовища і враховуючи флуктуації температури термодинамічної системи, ми повинні виправити одержані теоретичні висновки. Замість *плавної кривої*, представленої на рис. 1.2а, ми повинні зо-

бражати температуру системи «зубчастою» кривою, наведеною на рис. 1.2б. У дійсності ми ці «зубці» ніколи не помічаємо через недостатню чутливість термометрів, але якби б ми могли їх реєструвати, то, очевидно, через деякий час $\tau^* > \tau$ усереднене флуктуаційне відхилення температури системи $\sqrt{(\Delta T)^2}$ перевищило б різницю $(T_{\text{зовн}} - T)$, одержану в результаті розрахунків спрощеної моделі, і ми, в принципі, за час $t - t_0 > \tau^*$ не могли б розрізнити температуру тіла T і температуру оточуючого середовища $T_{\text{зовн}}$. Отже, можна ввести поняття часу повного закінчення релаксаційного процесу τ^* у вищезазначеному розумінні.

Тепер ми ускладнимо задачу. Припустимо, що з моменту часу $t = t_0$ температура оточуючого середовища починає неперервно змінюватися, наприклад, за лінійним законом:

$$T_{\text{зовн}} = T_{1, \text{зовн}} + \gamma(t - t_0), \quad (1.7)$$

де γ – швидкість лінійної зміни температури оточуючого середовища з часом $\left(\gamma = \frac{dT_{\text{зовн}}}{dt} \right)$.

Тепер диференціальне рівняння (1.3) набуває вигляду:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3\alpha}{\rho c R} (T_{1, \text{зовн}} + \gamma(t - t_0) - T),$$

або

$$\frac{dT}{dt} + \frac{1}{\tau} T = \frac{1}{\tau} (T_{1, \text{зовн}} + \gamma(t - t_0)), \quad (1.8)$$

де як і раніше $\tau = \frac{\rho c}{3\alpha} R$.

Рівняння (1.8) є лінійним неоднорідним диференціальним рівнянням першого порядку. Якщо праву частину цього рівняння представити рівною нулевій, то воно перетвориться в однорідне рівняння, розв'язок якого легко знаходиться і має вигляд $T = A \exp(-(t - t_0)/\tau)$, де A – стала. Вигляд правої частини рівняння (1.8) підказує вигляд частинного розв'язку неоднорідного рівняння: $T = B + D(t - t_0)$. Підставивши шуканий розв'язок у рівняння і перетворивши його тим самим у тотожність, знаходимо: $D = \gamma$, а $B = T_{1, \text{зовн}} - \gamma\tau$. З математики відомо, що загальним розв'язком неоднорідного рівняння є сума розв'язків однорідного і частинного розв'язку неоднорідного рівнянь, тобто:

$$T = A \exp(-(t-t_0)/\tau) + T_{l, \text{зовн}} - \gamma\tau + \gamma(t-t_0)$$

або

$$T = A \exp(-(t-t_0)/\tau) + (T_{l, \text{зовн}} + \gamma(t-t_0)) - \gamma\tau = A \exp(-(t-t_0)/\tau) + T_{\text{зовн}} - \gamma\tau.$$

Значення сталої A можна знайти із початкової умови: $t = t_0$, $T = T_l$. Звідси одержуємо $A = \gamma\tau$, і остаточно розв'язок набирає вигляду:

$$\begin{aligned} T &= \gamma\tau \exp(-(t-t_0)/\tau) + T_{\text{зовн}} - \gamma\tau = \\ &= T_{\text{зовн}} - \gamma\tau(1 - \exp(-(t-t_0)/\tau)). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Для проміжків часу $t - t_0 > \tau$ знайдений розв'язок описує зміну температури тіла, яка обумовлюється як попередніми, так і одночасними змінами температури оточуючого середовища. Легко бачити, що для проміжків часу $t - t_0 \gg \tau$ істотно залишається тільки одночасна зміна температури середовища, тобто:

$$T = T_{\text{зовн}} - \gamma\tau = (T_{l, \text{зовн}} + \gamma(t-t_0)) - \gamma\tau. \quad (1.10)$$

З (1.10) видно, що в кожному момент часу $T < T_{\text{зовн}}$. Таким чином, має місце відставання температури тіла від температури оточуючого середовища на величину $(T_{\text{зовн}} - T) = \gamma\tau$, яке залежить від швидкості зміни температури середовища $\gamma = \frac{dT_{\text{зовн}}}{dt}$ і часу релаксації τ (рис. 1.3а).

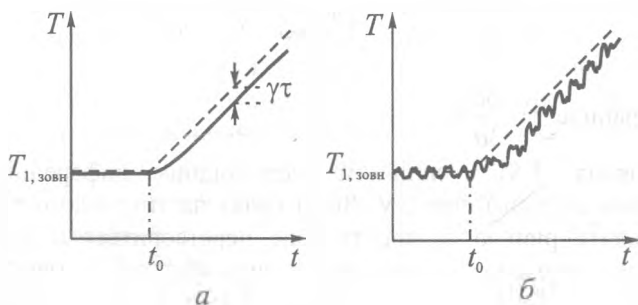


Рис. 1.3. Графіки зміни температури термодинамічної системи (суцільні лінії) при лінійній зміні температури оточуючого середовища (штрихові лінії), яка почалася з моменту часу $t = t_0$: а – результат обчислення зміни температури системи за ідеалізованою схемою, з якого видно відставання температури тіла на $\gamma\tau$ при стаціонарному процесі $dT/dt = \text{const}$, коли $\tau \geq t - t_0$, б – якісний графік змін температури тіла з урахуванням її флуктуацій

Знову ж таки ідеалізація постановки задачі (неврахування реально існуючих флуктуацій) спричинила описання зміни темпе-

ратури тіла плавними функціями. При значеннях проміжку часу $(t - t_0) \gg \tau$ температура тіла відтворює лінійну зміну температури оточуючого середовища, тобто зміна температури відбувається зі сталою швидкістю. Це типовий приклад *стаціонарного термодинамічного процесу*. В межах інтервалу часу $t - t_0 \leq \tau$ відбувається складний релаксаційний процес переходу від стану термодинамічної рівноваги з $T = T_{1, \text{зовн}}$ до виходу на стаціонарний процес.

Урахування флуктуацій температури тіла приводить, як і у попередньому прикладі, до заміни плавної кривої на «зубчасту» (рис. 1.3б). Залежно від середньої величини флуктуацій можуть реалізуватися дві принципово різні ситуації: або усереднена «амплітуда» цих зубців перекриває просвіт $\gamma\tau$, одержаний при ідеалізованому розгляді процесу, або такого перекривання немає. Очевидно, що в першому випадку ми, в принципі, ніякими способами не зможемо в довільний момент часу відповідного стаціонарного процесу розрізнити температури тіла і середовища. В будь-який момент ситуація буде такою, як і при статичному випадку. Тому

такі повільні процеси, коли $\gamma\tau = \frac{dT_{\text{зовн}}}{dt} \tau \leq \sqrt{(\Delta T)^2}$ називають *квазістатичними*.

Якщо при такому квазістатичному процесі немає «непродуктивних» втрат енергії (немає дисипації енергії, наприклад, за рахунок тертя), то такі процеси називаються *квазірівноважними*. В останньому випадку систему можна послідовно провести через всі проміжні стани як в прямому, так і у зворотному напрямках. Завдяки цьому квазірівноважні процеси є *оборотними*.

У класичній термодинаміці тертя, як правило, не враховується, і тому немає різниці між *квазістатичними* і *квазірівноважними оборотними процесами*. *Квазістатичні процеси* не обов'язково повинні бути нескінченно повільними. Достатньо, щоб їх швидкість γ була меншою за деяку граничну $\gamma_{\text{гр}}$ (у вищенаведеному при-

кладі $\gamma_{\text{гр}} = \left(\frac{dT_{\text{зовн}}}{dt} \right)_{\text{гр}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{(\Delta T)^2}$). Через те, що при протіканні цих

процесів в кожний момент часу ситуація є мовби статичною, деякі автори пропонують термодинаміку оборотних процесів називати *термостатикою*.

Після розгляду основних термодинамічних процесів доцільно повернутися до аналізу термодинамічних станів системи. Вже зазначалося, що будь-який макростан характеризується всією сукупністю його макровластивостей – параметрів стану. В зв'язку з цим виникає запитання, чи всі макропараметри є взаємно незалежними. Експеримент показує, що між макропараметрами існують взаємо-

зв'язки, і не всі вони незалежні. Тоді природно поставити запитання про число незалежних параметрів, тобто про те, скільки необхідно і достатньо задати макропараметрів, щоб повністю описати термодинамічний стан системи. Знову ж таки з дослідів відомо, що це число залежить від типу термодинамічного стану. Найменша кількість параметрів потрібна для опису рівноважних станів як найбільш простих. Весь накопичений експериментальний матеріал свідчить про те, що необхідна і достатня кількість незалежних параметрів для повного термодинамічного описання рівноважного стану системи дорівнює числу притаманних системі енергетичних контактів з оточуючим середовищем. Найпростіша термодинамічна система (однорідна, ізотропна, текуча і однокомпонентна речовина) має три енергетичних контакти, до яких належать: зміна внутрішньої енергії системи за рахунок теплопередачі, виконання механічної роботи над системою і притоку енергії разом із частинками речовини.

Звичайно, реальна система може мати і більше, і менше трьох енергетичних контактів. Скажімо, систему можна намагнічувати чи наелектризовувати, що породжує нові енергетичні контакти. Навпаки, систему можна теплоізулювати чи працювати з нею при фіксованому об'ємі, що зменшує число реальних енергетичних контактів. Можна показати, що не всі можливі енергоконтакти еквівалентні. Природно притаманними термодинамічній системі, яка є речовиною, є три контакти – теплопередача, механічна робота і матеріальний контакт (тобто обмін частинками). Тому і прийнято говорити саме про три незалежні параметри. Коли ж каналів передачі енергії менше трьох, то прийнято говорити про відповідні ізопроееси та їх рівняння. Так, наприклад, розглядають ізохорний процес (коли $V = \text{const}$), адіабатний процес (коли відсутній теплообмін) чи процеси із замкнутою системою (коли немає обміну речовиною між системою і оточуючим середовищем). Термін «рівняння процесу» вживають і тоді, коли енергоконтактів більше трьох, наприклад, рівняння намагнічування чи електризації.

Вибір конкретних фізичних величин для виконання ролі незалежних параметрів обумовлюється зручністю для розгляду конкретної задачі. Наприклад, це можуть бути такі трійки параметрів: температура T , тиск P і маса m або об'єм V , температура T і маса m і т. ін.

Після того, як вже вибрано незалежні параметри (наприклад, якісь три величини x, y, z), то будь-яка інша макрохарактеристика ξ в принципі може бути обчисленою через незалежні параметри, тобто існують зв'язки $\xi = f(x, y, z)$, які називаються *рівняннями рівноважних станів системи*. Знаходження таких рівнянь є *центральним завданням молекулярної фізики*. Їх можна знаходити або

емпірично – шляхом обробки і узагальнення макроскопічних дослідних даних, або теоретично – будуючи «мікроскопічну» теорію на основі методу моделей.

Термодинаміка, яка є чисто макроскопічною наукою, в принципі не має засобів знаходження рівнянь стану. Вона тільки їх широко використовує, беручи чи з досліду, чи з інших розділів молекулярної фізики. Без рівнянь стану термодинаміка істотно збіднюється – обмежується тільки встановленням взаємозв'язків між деякими «диференціальними» характеристиками макросистем.

У зв'язку з можливістю вибору незалежних параметрів і величезним набором всіляких макровластивостей, існує багато різних рівнянь стану для однієї і тієї ж системи. Іноді серед них виокремлюють *термомеханічні рівняння*, які пов'язують між собою температуру T , тиск P , об'єм V і масу m . Коли ж через незалежні параметри визначають якусь енергетичну характеристику, то такі рівняння називають *калоричними*. Але цей поділ умовний, і не завжди його можна чітко провести. Важливу роль відіграють канонічні рівняння стану, про які йтиметься нижче.

На завершення зазначимо, що параметри стану часом поділяють на зовнішні і внутрішні. Щодо макроскопічних величин, то цей поділ також умовний. Залежно від постановки досліду, одна і та ж макроскопічна величина може виступати або як зовнішній, або як внутрішній параметр. А от поділ фізичних величин, і, зокрема, *параметрів стану на екстенсивні, інтенсивні та питомі величини* є більш важливим. До екстенсивних величин відносять ті, які пропорційні розмірам (об'єму V , масі m) у випадку однорідної системи. Питомі параметри отримують як результат ділення однієї екстенсивної величини на іншу, теж екстенсивну. Наприклад, таким чином вводиться *питомий об'єм* $v = V/m$, *питома теплоємність* $c = C/m$, *густина* $\rho = m/V$ і т. ін. Складніше дати визначення інтенсивній величині. Будемо використовувати таке «робоче визначення».

Інтенсивною величиною є така фізична характеристика, яка має однакове значення у різних точках рівноважної однорідної системи. Прикладами інтенсивних величин є температура T і тиск P ¹.

¹ Деякі автори помилково вважають, що перехід від екстенсивних величин до питомих є одночасно переходом до інтенсивних величин. Іноді дійсно інтенсивна величина може одночасно виступати як питомий параметр, про що буде сказано в кінці курсу. Але, здебільшого, питомі і інтенсивні параметри не можна ототожнювати. Наприклад, якщо у рівноважній двофазній системі температура в усіх точках буде однаковою, то значення густини в різних фазах буде різним.

§ 2. Емпіричний шлях знаходження рівняння рівноважних станів розрідженого газу

В ідейному принциповому плані головною частиною експериментальної установки для знаходження взаємозв'язку $f(T, P, V, m) = 0$ є циліндр з поршнем. Циліндр можна підтримувати при різних фіксованих температурах T , і в нього можна вмішувати різну кількість речовини m . Відшукати взаємозв'язок одразу між чотирма величинами складно, і тому досліди проводять із замкнутими системами кожний раз із певною фіксованою масою $m = \text{const}$. З міркувань зручності розгляду часто фіксують певну одиницю маси – чи один грам, чи один моль. Відповідно за таких умов шукають взаємозв'язок між трьома величинами $f(T, P, v) = 0$, або $f(T, P, V) = 0$, де v – питомий об'єм, а V – об'єм одного моля речовини. Очевидно, можна шукати еквівалентний взаємозв'язок $\varphi(T, P, \rho) = 0$. Зрозуміло, що такі взаємозв'язки можна шукати, використовуючи незалежні методи вимірювання температури T , тиску P , об'єму V (чи питомого об'єму v , чи густини речовини ρ). В останньому випадку, коли вимірюються v або ρ , фіксація маси не є принциповою.

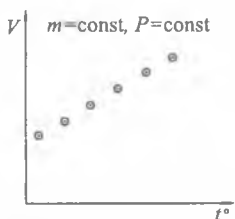


Рис. 1.4. Результати вимірювань об'єму V фіксованої маси ($m = \text{const}$) розрідженого газу при сталому тиску ($P = \text{const}$) і при різних температурах

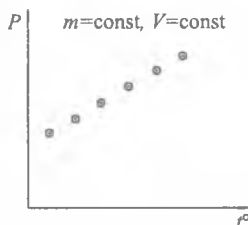


Рис. 1.5. Результати вимірювань тиску P фіксованої маси ($m = \text{const}$) розрідженого газу при сталому об'ємі ($V = \text{const}$) і при різних температурах

Для спрощення досліду фіксують ще одну з величин. Наприклад, зафіксувавши, крім m , ще і тиск P , вимірюють залежність об'єму V від температури t° (рис. 1.4). Дослід, проведений з розрідженим газом, свідчить про те, що об'єм практично лінійно зростає при ізобарному ($P = \text{const}$) нагріванні, тобто $V \approx V_0(1 + \alpha t^\circ)$,

де $\alpha = \frac{1}{273,15} \frac{1}{\text{град}}$. Абсолютизація лінійної залежності V від t° має

назву закону Гей-Люссака:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t^\circ \right). \quad (1.11)$$

Аналогічний вигляд має залежність тиску від температури при ізохорному ($V = \text{const}$) нагріванні розрідженого газу $P \approx P_0(1 + \alpha t^\circ)$, причому коефіцієнт α виявляється кількісно таким же (рис. 1.5). Відповідна формула має назву закону Шарля:

$$P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t^\circ \right). \quad (1.12)$$

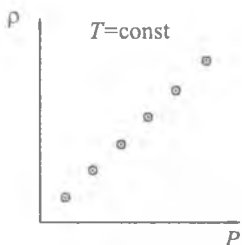


Рис. 1.6. Результати вимірювань густини ρ розрідженого газу при фіксованій температурі ($T = \text{const}$) і при різних значеннях тиску P

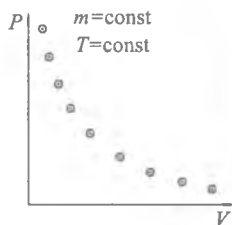


Рис. 1.7. Взаємопов'язані зміни тиску P і об'єму V при фіксованій масі розрідженого газу ($m = \text{const}$) і при незмінній температурі ($T = \text{const}$)

Зафіксувавши температуру T і, наприклад, масу m , можемо вивчити вплив тиску на густину ρ розрідженого газу. Тут також спостерігається лінійна залежність, але кут нахилу її обумовлюється величиною зафіксованої температури (рис. 1.6). Історично склалося так, що цей же результат, звичайно, представляють у формі, показаний на рис. 1.7, де добуток $PV \approx \text{const}$. Абсолютизація цієї гіперболічної взаємозалежності:

$$PV = \text{const}, \quad (1.13)$$

має назву закону Бойля–Маріотта.

Гіпотетична речовина, поведінка якої точно описується законами Гей-Люссака, Шарля і Бойля–Маріотта, називається *ідеальним газом*¹.

Увівши в закони Гей-Люссака та Шарля температуру за абсолютною шкалою Кельвіна $T = t^\circ + 273,15$ і записавши їх відповідно як:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad \text{та} \quad \frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0},$$

¹ До термодинамічного визначення поняття ідеального газу, крім вимоги підпорядкування відміченим трьом законам, входять ще вимоги незалежності його питомої теплоємності від параметрів стану та залежність його питомої внутрішньої енергії тільки від температури

де V_0 і P_0 – значення об'єму для певної маси m газу і тиску в «точці» плавлення льоду при атмосферному тиску, та об'єднавши їх із законом *Бойля–Маріотта*, знаходимо формулу:

$$\frac{PV}{T} = B, \quad (1.14)$$

що виражає *закон Клапейрона*, в якому B є сталою величиною для даної маси газу.

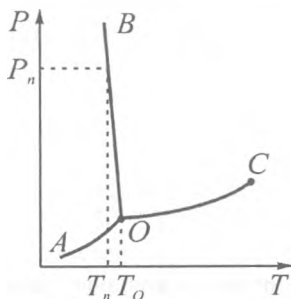


Рис. 1.8. Схематичне зображення частини діаграми H_2O біля потрійної точки O , якій по термодинамічній шкалі приписується значення 273.16 K (точно). Температура $T_n = 273.148\text{ K}$ відповідає таненню льоду при нормальному атмосферному тиску P_n

Примітка: число $273.15 \approx 273.148$ є пов'язаним із температурою плавлення льоду при атмосферному тиску, воно раніше використовувалось у ролі однієї із реперних точок побудови стоградусної шкали. Зараз як опорну точку для побудови термодинамічної шкали температур використовують температуру потрійної точки H_2O , температура якої вважається точно рівною 273.16 K (рис. 1.8).

Менделєєв Д. І., скориставшись законом *Авогадро* у формулюванні при нормальних умовах ($t^\circ = 0^\circ\text{C}$ і $P = 1$ атм) всі гази, взяті у кількості одного моля, займають об'єм $V = 22,4$ м³/кмоль, надав законові *Клапейрона* вигляду:

$$PV = RT, \quad (1.15)$$

який називають законом *Менделєєва–Клапейрона* і в якому величина R є універсальною газовою сталою.

Закон *Менделєєва–Клапейрона* можна записати для довільної маси газу m . Скориставшись очевидною пропорцією $\frac{V}{m} = \frac{V}{\mu}$ (де μ та V – маса та об'єм одного моля газу відповідно), одержуємо:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.15a)$$

Із цієї форми запису безпосередньо видно, що рівняння (1.15a) пов'язує між собою чотири параметри P , V , T , m , три з яких є незалежними, бо ми передбачали можливість існування трьох природних енергетичних каналів зв'язку нашої системи з оточуючим середовищем: тепловий, механічний і матеріальний.

Формула (1.15a) дає змогу знайти вираз для густини ідеального газу:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu P}{RT}. \quad (1.16)$$

На основі закону Менделєєва–Клапейрона можна легко визначити числове значення універсальної газової сталої:

$$\begin{aligned} R &= \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 (\text{м}^3 / \text{кмоль})}{273,15 \text{ К}} = \\ &= \frac{1,0013 \cdot 10^5 (\text{н/м}^2) \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} (\text{м}^3 / \text{моль})}{273,15 \text{ К}} = 8,34 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

У старій «фізичній» літературі, де часто використовувалась одиниця теплоти (енергії) – калорія (1 кал = 4.18 Дж), трапляється значення $R \approx 2 \text{ кал} / (\text{моль} \cdot \text{град})$.

Фізичний зміст константи R легко розкрити, розглядаючи роботу, яка виконується одним молем ідеального газу при його квазістатичному ізобарному тепловому розширенні. Один моль ідеального газу, розширюючись в циліндрі з поршнем, площа якого S , здійснює на шляху dr елементарну роботу:

$$\delta A = F dr = PS dr = PdV. \quad (1.18)$$

Проінтегрувавши цей вираз від значення об'єму V_1 до значення V_2 (при $P = \text{const}$), знаходимо

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P \left(\frac{RT_2}{P} - \frac{RT_1}{P} \right) = R(T_2 - T_1), \quad (1.19)$$

звідки $R = \frac{A}{T_2 - T_1}$. Таким чином, універсальна газова стала є рівною роботі, яку виконує один моль ідеального газу при ізобарному нагріванні на один градус.

§ 3. Закон збереження енергії для замкнутих термодинамічних систем. Перший закон термодинаміки

При протіканні переважної більшості термодинамічних процесів відбувається обмін енергією між системою та її оточенням. Це видно хоча би з прикладу виконання роботи системою проти зовнішніх сил при розширенні системи, який ми використали при аналізі фізичного змісту універсальної газової сталої. Під час квазірівноважного зворотного процесу точно така ж робота виконується зовнішніми силами над системою при її стисненні.

До речі, термін «робота» вживається у двох взаємопов'язаних, але різних значеннях. Цим словом ми користуємося, *по-перше*, для того, щоб назвати процес, при якому має місце переміщення системи або окремих її частин; *по-друге*, при кількісній характеристиці тієї частини енергії, яка передалась системі (чи від системи) при вищезначеному процесі.

У термодинаміці, в першу чергу, цікавляться механічною роботою. Коли йдеться про механічну роботу стиснення найпростішої (однорідної, ізотропної і текучої) системи при її квазістатичному стисненні, при якому тиск всередині системи в усіх її точках однаковий і в кожний момент протікання процесу дорівнює зовнішньому тискові, то елементарна робота дорівнює $\delta A = -PdV$. У загальному ж випадку вираз для роботи не завжди просто записати.

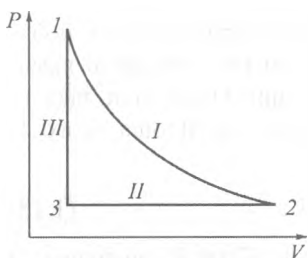


Рис. 1.9. Графічне зображення двох різних термодинамічних процесів, які можна здійснити між точками 1 та 2: I — процес ізотермічного розширення; II — процес ізобарного стиснення; III — ізохорний процес

Просто зрозуміти, що навіть у найпростішому випадку квазістатичного термодинамічного процесу сили, що виконують механічну роботу, не є потенціальними. Проілюструємо це таким прикладом. Нехай нам треба перевести певну систему із стану 1 у стан 2 (стани позначені точками 1 та 2 на рис. 1.9). Це можна зробити багатьма способами. Ми розглянемо для прикладу лише два. Перший спосіб — виконати процес ізотермічного розширення (позначений римською цифрою I на рис. 1.9). Другий спосіб — здійснити послідовно два процеси: ізохорний процес III (із стану 1 в стан 3) та ізобарний процес II (із стану 3 в стан 2).

Із зазначених процесів можна скласти замкнений цикл. Роботу при кожному із розглянутих процесів можна визначити як площу під кривими I, II та III. Загальна робота циклу дорівнює:

$$A = \int_1^2 PdV + \int_2^3 PdV + \int_3^1 PdV \neq 0. \quad (1.20)$$

Таким чином, робота при термодинамічних процесах залежить від шляху і тому не є функцією стану системи. Отже, для об'єктів термодинаміки не виправдовується закон збереження механічної енергії.

На перший погляд, факт невиконання закону збереження механічної енергії при термодинамічних процесах незрозумілий, бо ці процеси тісно пов'язані з проявом *міжчастинкових* (міжмолеку-

лярних) сил, які є потенціальними. Виявляється, що в термодинаміці і в макромеханіці при обчисленні роботи враховують не всі рухи і не всі сили в системі. З поля зору випадають внутрішні рухи.

Ще в недалекому минулому непотенціальність сил, пов'язаних із роботою при термодинамічних процесах, використовувалась як основа пошуків теплового вічного двигуна першого роду – пристрою, який би давав змогу одержувати від термодинамічної системи роботу без надання цій же системі енергії в еквівалентній кількості. Але спостереження *Роберта Майєра*, кількісні досліді *Джоуля* та інших дослідників врешті-решт спричинили детальне вивчення другого важливого каналу обміну енергією між термодинамічною системою і оточуючим середовищем – до *теплопередачі*. *Роберт Майєр* першим помітив, що виконання механічної роботи над системою може привести до таких же змін її стану, як і теплопередача, зокрема до нагрівання системи та теплового розширення. Виникло питання про взаємозв'язок між кількісними характеристиками енергії, яка передається системі цими двома каналами, – між роботою і теплотою.

Зазначимо, що термін «*теплота*» виник у XVIII столітті і на початку пов'язувався з гіпотетичною невагомою субстанцією – теплородом. Пізніше виявилось, що *теплота* (кількість енергії, переданої шляхом теплопередачі), так само як і виконана над системою робота, залежить від процесу, за допомогою якого система переходить із якогось одного термодинамічного стану (1) до іншого (2). Тому кажуть, що *теплота* є функцією процесу. Зокрема $Q_I \neq Q_{II} + Q_{III}$ при процесах, які показано на рис. 1.9, і отже, *теплота* не є функцією стану системи. В зв'язку з цим не можна говорити про запас тепла в системі, так само, як не можна говорити про запас роботи. Після з'ясування цих обставин термін «*теплота*» стали вживати тільки для кількісної характеристики енергії, переданої шляхом теплопередачі.

Встановлення цілком певного кількісного співвідношення між теплотою і роботою, які історично спочатку вимірювались у різних одиницях, було вирішальним кроком на шляху формулювання закону збереження енергії для замкнутих термодинамічних систем і, тим самим, на шляху формування такого важливого поняття, як *внутрішня енергія* системи, яку іноді не зовсім вдало називають тепловою енергією. Поняття «*внутрішня енергія*» слід віднести до первісних понять термодинаміки. Дослід запевнює нас у тому, що існує така характеристика термодинамічних систем, яка є функцією стану системи і яка у випадку замкнутих систем може змінюватися за допомогою притоку енергії лише двома каналами – виконанням роботи і теплопередачею. Приймаючи, що *внутрішня енергія* є функцією стану, ми маємо право говорити про її приріст

ΔU і, зокрема, про її нескінченно малий приріст dU та відповідно записати:

$$\Delta U = Q + A, \quad (1.21a)$$

$$dU = \delta Q + \delta A. \quad (1.21б)$$

Приріст внутрішньої енергії як функції стану не залежить від процесу, а обумовлюється лише початковим і кінцевим станами системи. Таким чином, співвідношення (1.21) є законом збереження енергії для термодинамічних систем, який одержав назву першого закону термодинаміки. Перше начало термодинаміки (або перший закон термодинаміки) згідно з (1.21) формулюється таким чином: приріст внутрішньої енергії системи здійснюється за рахунок тепла, наданого системі, та за рахунок роботи, виконаної над системою.

Оскільки історично цей закон було встановлено при розробці й удосконаленні теплових машин та при спробах побудови вічного двигуна першого роду, то його і донині іноді формулюють у заперечній формі як принцип про неможливість побудови двигуна першого роду.

На цей час усі три величини, які входять у математичний запис першого закону термодинаміки (U , A , Q), вимірюються в одних і тих же одиницях (у системі SI – в джоулях) і тому в формулах (1.21) не потрібні перевідні коефіцієнти. Але ще іноді для теплоти використовують одиницю *калорію* як кількість теплоти, яку необхідно надати одному граму води для нагрівання на один градус *Цельсія*. Очевидно, що таке визначення не є однозначним, бо в ньому не сказано, де саме на температурній шкалі розташований той один градус, на який підвищується температура води. Це і привело до появи декількох різних калорій в науковій літературі.

Відомі двадцяти- і п'ятнадцятиградусна калорії. Мається на увазі нагрівання води від 19,5° С до 20,5° С або відповідно від 14,5° С до 15,5° С. Використовувались також середня і міжнародна калорії. Із загальноприйнятою одиницею енергії – джоулем – вони пов'язані таким чином:

$$1 \text{ cal}_{20} = 4,182 \text{ Дж}, \quad 1 \text{ cal}_{15} = 4,1842 \text{ Дж},$$

$$1 \text{ cal (сер)} = 4,1868 \text{ Дж}, \quad 1 \text{ cal (міжн)} = 4,18404 \text{ Дж}.$$

У 1964 році міжнародна теплофізична конференція прийняла, що: 1 ккал = 4,1833 кДж.

Пізніше були вивчені *відкриті системи*. З одного боку очевидно, що приток частинок речовини до системи є обов'язково пов'язаним із новим каналом притоку енергії, а з іншого боку, для відкритої системи дещо втрачається чіткість визначення попере-

днів двох каналів. Зокрема, важко строго визначити, що собою являє робота над відкритою системою. Тому фактично *Гіббс* просто постулював, що для *відкритих термодинамічних систем* є три і тільки три способи (канали) поповнення запасу внутрішньої енергії цих систем: виконання роботи, теплопередача і матеріальний канал. Відповідно розширений запис першого закону термодинаміки набирає вигляду:

$$dU = \delta A + \delta Q + \delta Z. \quad (1.22)$$

У зв'язку із зазначеними труднощами строгого визначення δA і δQ для відкритих систем *Гіббс* вважав, що таке розширене формулювання першого закону термодинаміки не є простим узагальненням дослідних фактів і що його справедливість може бути підтвердженою тільки при відповідності теоретичних розрахунків, проведених на основі формули (1.22), новим експериментальним даним. Подальший розвиток науки підтвердив справедливість розширеного *Гіббсом* формулювання першого закону термодинаміки для відкритих систем.

У межах загального експериментального курсу фізики ми будемо розглядати тільки замкнуті системи, і то найпростіші. Як уже зазначалось вище, при розгляді квазістатичних процесів із ізотропними текучими однорідними системами робота над системою, що є речовиною в кількості одного моля, становить $\delta A = -PdV$, і перший закон для таких систем записують у вигляді:

$$dU = -PdV + \delta Q. \quad (1.23)$$

Іноді ще використовують запис першого закону термодинаміки у такому вигляді:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV. \quad (1.24)$$

Остання форма запису дає ще одне словесне формулювання *першого закону термодинаміки замкнутих систем*.

Передана термодинамічній замкнутій системі шляхом теплопередачі енергія йде на збільшення запасу її внутрішньої енергії та на виконання роботи системою проти зовнішніх сил.

§ 4. Теплоємність термодинамічних систем

Теплоємністю термодинамічної системи C називається фізична величина, що чисельно дорівнює кількості теплоти δQ , яку необхідно надати системі для того, щоб підвищити її температуру на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}. \quad (1.25)$$

Оскільки δQ залежить від процесу, то і теплоємність не є функцією стану системи, а являє собою функцію процесу, зокрема:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P \neq \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \quad (1.26)$$

Це означає, що теплоємність, виміряна при сталому тиску, не дорівнює теплоємності, виміряній при сталому об'ємі: $C_P \neq C_V$.

Вказана відмінність між ізобарною теплоємністю C_P та ізохорною теплоємністю C_V є особливо помітною у газоподібних тіл.

Розглянемо, як взаємопов'язані ізобарна і ізохорна теплоємності одного моля ідеального газу (позначимо їх C_P і C_V). Перш за все нагадаємо визначення поняття «ідеальний газ», яке дається в термодинаміці. В термодинаміці *ідеальним газом* називають таку гіпотетичну речовину, яка, по-перше, поводить себе відповідно рівнянню Менделєєва–Клапейрона, по-друге, внутрішня енергія якої залежить тільки від температури, і по-третє, її теплоємність постійна.

Виходячи із формули (1.24), бачимо, що при $V = \text{const}$ для будь-якої термодинамічної системи і, зокрема для одного моля ідеального газу

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.27)$$

Для ідеального газу в зв'язку з тим, що $U = U(T)$ і не залежить від інших параметрів стану, теплоємність C_V визначається повною похідною:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (1.28)$$

Тепер розглянемо теплоємність C_P , яка, за означенням, для будь-якої термодинамічної системи може бути записана таким чином:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU + PdV}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.29)$$

Для одного моля ідеального газу $V = \frac{RT}{P}$, з чого:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = C_V,$$

тому

$$C_P = C_V + R. \quad (1.30)$$

Ми одержали *формулу Майєра* (1.30), яка допускає просте трактування. У випадку ідеального газу теплоємність C_p є більшою за теплоємність C_v , бо при ізобарному нагріванні енергія, передана системі шляхом теплопередачі, іде як на збільшення запасу її внутрішньої енергії, так і на виконання роботи проти зовнішніх сил.

Таке ж трактування, хоч і з деякими застереженнями, можна використовувати і в усіх інших випадках (реальні тіла), в яких має місце теплове розширення. Але виявляється, що навіть у тих окремих ситуаціях, коли підвищення температури приводить до зменшення об'єму тіла (наприклад, у випадку рідкої води в інтервалі $0 \div 4^\circ\text{C}$), все одно має місце нерівність $C_p > C_v$. Таке співвідношення теплоємностей безпосередньо впливає із *принципу Ле Шательє–Брауна*, за яким зовнішні впливи, що намагаються вивести систему із стану рівноваги, породжують у ній процеси, які протікають так, щоб послабити результати дії цих впливів.

Нехай тілу, яке знаходиться в стані рівноваги з оточуючим середовищем, надається деяка кількість тепла при $V = \text{const}$. При цьому температура тіла підвищиться на певну величину $(\Delta T)_v$. Це нагрівання приведе також і до зміни тиску в тілі, що порушить механічну рівновагу. Згідно з *принципом Ле Шательє* відновлення рівноваги, яке приводить до відновлення попереднього тиску, повинно супроводжуватись деяким охолодженням. Іншими словами, зміна температури тіла $(\Delta T)_v$ при незмінному тиску виявиться меншою за її зміну $(\Delta T)_p$ за умови, що системі надається одна і та ж кількість тепла.

§ 5. Застосування першого закону термодинаміки до описання найпростіших ізопроеесів в ідеальному газі

До найпростіших оборотних процесів із замкнутою системою відносять процеси, при яких яка-небудь із термодинамічних характеристик стану системи фіксується; наприклад, *ізохорний* процес ($V = \text{const}$), *ізобарний* процес ($P = \text{const}$) і т. ін. Їх узагальнено називають *ізопроеесами*.

Описати процес із точки зору термодинаміки – означає дати відповіді на запитання: 1) як записується рівняння процесу; 2) чому дорівнює робота при даному процесі і за рахунок чого вона виконується; 3) чому дорівнює теплота, надана системі (чи віддана системою) в процесі теплообміну; 4) як змінюється внутрішня енергія системи; 5) чому дорівнює теплоємність системи при даному процесі.

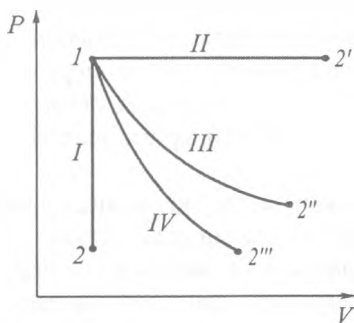


Рис. 1.10. Найпростіші термодинамічні процеси: I – ізохорний, II – ізобарний, III – ізотермічний, IV – адіабатний

У ролі замкнутої системи використаємо один моль ідеального газу. Розглянемо ізопроееси, що представлені на рис. 1.10.

1. *Ізохорний процес* ($V = \text{const}$) (лінія I на рис 1.10)). За визначенням, рівнянням процесу є

$$V = \text{const.}$$

Для одного моля ідеального газу це рівняння ізохорного процесу можна записати ще так:

$$\frac{RT}{P} = V = \text{const.} \quad (1.31)$$

Із визначення роботи, виконаної системою, (див. (1.18)):

$$A = \int_1^2 P dV$$

випливає, що для ізохорного процесу робота дорівнює нулю ($A = 0$).

Оскільки за визначенням ідеального газу його теплоємність є сталою (зокрема $C_V = \text{const}$), то теплота, надана системі (чи віддана системою) в процесі теплообміну при ізохорному процесі описується формулою:

$$Q = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1).$$

Відповідно до першого закону термодинаміки $\Delta U = C_V \Delta T$, звідки $U = C_V T + U_0$. Константу U_0 прийнято вибирати рівною нулеві ($U_0 = 0$) (або, що те ж саме, початок відліку для внутрішньої енергії ідеального газу прийнято вибирати при $T = 0$). Остаточню для внутрішньої енергії ідеального газу можна записати:

$$U = C_V T. \quad (1.32)$$

Оскільки внутрішня енергія U є функцією стану системи, то формула (1.32) є справедливою для ідеального газу, незалежно від того, який оборотний процес здійснюється.

Щодо теплоємності процесу C_V ми можемо в рамках термодинаміки сказати тільки те, що це є сталою величиною для ідеального газу.

2. *Ізобарний процес* ($P = \text{const}$) (лінія II на рис 1.10). За визначенням, рівнянням процесу є:

$$P = \text{const},$$

а для одного моля ідеального газу це рівняння має вигляд:

$$\frac{RT}{V} = P = \text{const}. \quad (1.33)$$

Робота, виконана системою при ізобарному процесі, обчислюється дуже просто:

$$A = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) = P \left(\frac{RT_2}{P} - \frac{RT_1}{P} \right) = R(T_2 - T_1). \quad (1.34)$$

Теплота, надана системі (чи віддана системою) в процесі теплообміну при ізобарному процесі, описується формулою:

$$Q = C_p (T_2 - T_1). \quad (1.35)$$

Зміну внутрішньої енергії можна знайти, скориставшись першим законом термодинаміки, згідно якого $Q = \Delta U + A$, звідки:

$$\Delta U = Q - A = C_p (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1) = C_v (T_2 - T_1). \quad (1.36)$$

Цього результату слід було очікувати з огляду на означення ідеального газу та одержаної вище формули (1.32).

Про теплоємність $C_p = C_v + R$, як і про C_v у межах термодинаміки можна сказати тільки те, що це є якась стала величина для ідеального газу.

3. *Ізотермічний процес* ($T = \text{const}$) (лінія III на рис 1.10). За визначенням, рівнянням процесу є:

$$T = \text{const},$$

або для ідеального газу

$$\frac{PV}{R} = T = \text{const}. \quad (1.37)$$

Графічно цей процес представлено лінією III на рис. 1.10.

Робота, виконана системою проти зовнішніх сил при даному процесі, обчислюється таким чином:

$$A = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.38)$$

Зазначимо, що при ізотермічному процесі в ідеальному газі зміна внутрішньої енергії відсутня ($\Delta U = C_v \Delta T = 0$). Тоді, скориставшись першим законом термодинаміки, записаним у вигляді $Q = \Delta U + A$, для цього випадку одержимо

$$Q = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \neq 0. \quad (1.39)$$

Отже, при фіксованій температурі ($T = \text{const}$) має місце теплообмін ($Q \neq 0!$). Теплоту, що поглинається (виділяється) при $T = \text{const}$, називають *захованою теплотою*.

У шкільному курсі фізики згадують тільки заховані теплоти фазових перетворень (заховану теплоту плавлення, пароутворення і т. ін.).

У зв'язку з тим, що захована теплота не рівна нулеві, теплоємність при ізотермічному процесі

$$C_T = \frac{\delta Q}{\Delta T} = \infty.$$

При розгляді трьох ізопроцесів ми побачили, що під час процесів може або не змінюватися внутрішня енергія ($\Delta U = 0$ при ізотермічному процесі), або не виконуватися робота ($A = 0$ при ізохорному процесі). Можливим є також процес, при якому відсутній обмін теплом із навколишнім середовищем $Q = 0$. Такий процес називають *адіабатним*.

4. *Адіабатний процес* ($Q = \text{const}$) (лінія IV на рис 1.10).

Оскільки теплота Q не входить до рівняння рівноважного стану Менделєєва-Клапейрона і не фігурує у термодинамічному визначенні ідеального газу, то із означення адіабатного процесу не впливає безпосередньо його рівняння. Щоб знайти *рівняння адіабатного процесу*, необхідно скористатись першим законом термодинаміки ($\delta Q = C_V dT + P dV$), записавши його для даного процесу з одним молем ідеального газу у такому вигляді:

$$C_V dT = -P dV, \quad (1.40a)$$

або, підставивши значення $P = \frac{RT}{V}$, записати:

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV. \quad (1.40б)$$

Ми одержали просте диференціальне рівняння, яке розв'язується методом розділення змінних:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}. \quad (1.40в)$$

Взявши означені інтеграли від лівої та правої сторін одержаної рівності в межах від початкової точки процесу (T_1, V_1) до кінцевої точки процесу (T_2, V_2), одержуємо:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{або} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_V}}$$

що зручно записати для довільної точки процесу у вигляді:

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}, \quad \text{або} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (1.41)$$

де $\gamma = C_P/C_V$ – це відношення теплоємності при постійному тиску до теплоємності при постійному об'ємі.

Рівняння (1.41) називають *рівнянням Пуассона*, а γ – *показником адиабати* або *коефіцієнтом Пуассона*.

Зазначимо, що, як і в трьох раніше розглянутих випадках, де фіксується один із параметрів стану ($V = \text{const}$ чи $P = \text{const}$, або $T = \text{const}$), вимога $Q = 0$ приводить до того, що в рівнянні відповідного рівноважного процесу залишаються взаємозв'язаними лише два параметри, бо з двох можливих енергоконтактів (теплого і механічного) у замкнутої системи залишається тільки один. Відповідно кожний такий процес характеризується лише одним незалежним параметром, а всі інші фізичні величини виявляються функціями від нього. Вище ми знайшли для адиабатного процесу взаємозв'язок між температурою та об'ємом. Скориставшись рівнянням рівноважного стану, (1.41) можемо записати в іншому вигляді.

Наприклад, підставивши у формулу (1.41) $T = \frac{PV}{R}$, одержуємо:

$$PV^{\frac{C_V + R}{C_V}} = \text{const}, \quad (1.42a)$$

або

$$PV^{\frac{C_P}{C_V}} = \text{const}, \quad (1.42b)$$

або

$$PV^{\gamma} = \text{const}. \quad (1.42в)$$

Можна підставити у вираз (1.41) значення $V = \frac{RT}{P}$ і одержати:

$$TP^{\frac{R}{C_P}} = \text{const}. \quad (1.43)$$

Перейдемо до другого пункту описання *адиабатного процесу* – знаходження виконуваної при його протіканні роботи над одним молем ідеального газу.

$$\begin{aligned}
 A &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \\
 &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{C_p/C_v - 1} V_1^{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] = \frac{P_1 V_1}{C_p - C_v} C_v \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = (1.44) \\
 &= \frac{P_1 V_1}{R} C_v \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{P_1 V_1}{R T_1} C_v (T_2 - T_1) = C_v (T_2 - T_1).
 \end{aligned}$$

Одержаний вираз можна було б записати відразу з огляду на означення адиабатного процесу для ідеального газу, але ми проробили детальні формальні викладки, бо одержані проміжні формули часто використовуються при різних обчисленнях.

При адиабатному процесі, незважаючи на відсутність теплообміну ($\delta Q = 0$), температура системи змінюється. Ця зміна відбувається за рахунок виконання роботи над системою. Теплоємність системи при адиабатному процесі дорівнює нулю:

$$C_{\delta Q=0} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\delta Q=0} = 0. \quad (1.45)$$

Таким чином, ми бачимо, що теплоємність може змінювати своє значення в широких межах, зокрема:

$$C_{\delta Q=0} = 0 < C_v < C_p < C_T = \infty.$$

Виявляється, що в деяких специфічних випадках теплоємність може бути навіть від'ємною.

Можна розглядати теплоємність тіла, яке виступає в ролі фази (наприклад, пари), яка співіснує з іншою фазою тієї ж речовини (наприклад, рідиною). Також, саме така теплоємність – теплоємність однієї із фаз за умови співіснування з іншою – іноді набирає від'ємних значень.

Цікавим є ще ізопроцес, при якому в загальному плані теплоємність тіла є сталою величиною: $C = \text{const}$. Такі процеси називаються *політропними*.

5. *Політропний процес* ($C = \text{const}$). Розгляд цього процесу є подібним до розгляду адиабатних процесів. Зокрема, оскільки теплоємність не входить безпосередньо у рівняння рівноважного стану речовини, то для знаходження рівняння процесу необхідно відразу використати перший закон термодинаміки, в якому покласти $\delta Q = C dT$ і для одного моля ідеального газу записати:

$$C dT = C_v dT + P dV. \quad (1.46)$$

Підставивши $P = RT/V$, розділивши змінні та взявши означений інтеграл, одержуємо:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_v - C} \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ або } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_v - C}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v - C}},$$

що зручно записати для довільної точки процесу у вигляді:

$$TV^{\frac{C_p - C_v}{C_v - C}} = \text{const.} \quad (1.47)$$

Підставивши у знайдену формулу $T = \frac{PV}{R}$, одержуємо:

$$PV^{\frac{C_p - C}{C_v - C}} = \text{const.} \quad (1.48)$$

А якщо в (1.47) підставити $V = \frac{RT}{P}$, то будемо мати:

$$TP^{\frac{C_p - C_v}{C_p - C}} = \text{const.} \quad (1.49)$$

Нагадаємо, що у випадку ідеального газу теплоємності C_p , C_v , $C_{\delta Q=0} = 0$ і $C_T = \infty$ є сталими величинами. Відповідно чотири раніше розглянуті ізопроцеси є окремими випадками *політропного процесу*. Це ілюструється табл. 1.

Таблиця 1. Рівняння ізопроцесів

№	Означення ізопроцесу	Теплоємність при ізопроцесі	Три типи рівнянь політропного процесу:		
			$TV^{\frac{C_p - C_v}{C_v - C}} = \text{const}$	$PV^{\frac{C_p - C}{C_v - C}} = \text{const}$	$TP^{\frac{C_p - C_v}{C_p - C}} = \text{const}$
			Рівняння ізопроцесів, що одержуються із рівнянь політропного процесу.		
1	$\delta Q = 0$	$C = 0$	$TV^{\frac{R}{C_v}} = \text{const}$	$PV^\gamma = \text{const}$	$PT^{\frac{R}{C_p}} = \text{const}$
2	$T = \text{const}$	$C = \infty$	$T = \text{const}$	$PV = \text{const}$	$T = \text{const}$
3	$P = \text{const}$	$C = C_p$	$TV^{-1} = \text{const}$	$P = \text{const}$	$P = \text{const}$
4	$V = \text{const}$	$C = C_v$	$V = \text{const}$	$V = \text{const}$	$TP^{-1} = \text{const}$

*Примітка: при одержанні цих результатів перед виконанням заміни $C = C_p$ або $C = C_v$ необхідно з формул політропного процесу взяти корінь відповідного степеня.

Робота при політропному процесі обчислюється в той же спосіб, що і для адиабатного процесу. Можна просто скористатись виразами, отриманими нами для роботи при адиабатному процесі, замінивши в них $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ на $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$. Теплота процесу, за означенням, є $Q = C(T_2 - T_1)$. Для ідеального газу зміна внутрішньої енергії дорівнює $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$. Тому вираз для роботи при політропному процесі можна записати таким чином:

$$A = Q - \Delta U = (C - C_v)(T_2 - T_1).$$

§ 6. Колові процеси – цикли. Другий закон термодинаміки

Аналіз найпростіших квазірівноважних термодинамічних процесів показав, що під час всіх розглянутих процесів (крім ізохорного, коли $V = \text{const}$) система виконує роботу, що є дуже важливим із практичної точки зору. На графіку pV (див. рис. 1.11) виконана системою робота зображується заштрихованою площею і дорівнює:

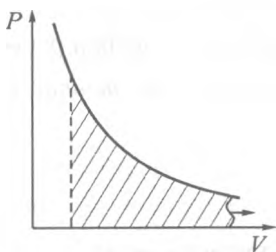


Рис. 1.11. Умовна ілюстрація виконаної системою роботи при нескінченному розширенні

$$A = \int_1^2 p dV.$$

Залежно від типу процесу, робота виконується системою або за рахунок одержаного тепла Q або внутрішньої енергії U , або того і іншого. Зокрема при ізотермічному розширенні ідеального газу, коли $\Delta U = C_v \Delta T = 0$, вся виконана системою робота обумовлюється наданим системі теплом.

Факт виконання системою роботи A може бути використаним для реалізації теплової машини.

Практично не зручно одержувати роботу, виконуючи лише монотонне розширення термодинамічної системи, бо це вимагає машин нескінченних розмірів.

Можна вчинити по-іншому – провести два або більшу кількість процесів і підібрати їх так, щоб у результаті здійснення всіх цих процесів система повернулася в свій початковий стан. На рис. 1.12 показано два такі різні процеси I і II, в результаті здійснення яких система, виконавши певну роботу проти зовнішніх сил $A_{II} = \oint p dV$, повертається у початковий стан.

Такі складні процеси, після яких система повертається у вихідний стан, називаються *коловими* або *циклами*.

Коловий процес зображається замкненою кривою. Робота при коловому процесі складається із роботи A_I (площа під кривою $I12$) та A_{II} (площа під кривою $2III1$). Ці роботи мають різний знак ($A_I > 0$, $A_{II} < 0$). Тому сумарна робота за цикл дорівнює:

$$A_{\text{ц}} = A_I - A_{II} \quad (1.50)$$

і зображається площею всередині замкнутого циклу.

Розрізняють прямі, зворотні і оборотні колові процеси.

Прямі процеси – це ті, що відбуваються за годинниковою стрілкою, *зворотні* – що відбуваються проти годинникової стрілки.

Оборотний коловий процес (або цикл) – це коловий процес, при якому система при виконанні як прямого, так і зворотного процесів повертається у вихідний стан, так що в оточуючому середовищі не залишається ніяких змін. Умовою оборотності є рівноважність всіх станів, що слідують один за одним.

Теплові машини працюють на основі застосування колових процесів. Теплова машина складається із трьох елементів: робочого тіла, нагрівника та холодильника. Під час кожного циклу робоче тіло одержує тепло Q_I від нагрівника, розширюється, потім віддаючи деяку кількість тепла Q_{II} холодильнику, скорочується. Тепло Q_I , що одержується тілом, вважається додатнім ($Q_I > 0$). Тепло, віддане холодильнику Q_{II} , вважається від'ємним ($Q_{II} < 0$).

Розрахуємо роботу циклу, що зображений на рис. 1.12. Згідно з I началом термодинаміки запишемо:

$$\text{для шляху I:} \quad Q_I = (U_2 - U_1) + A_I, \quad (1.51)$$

$$\text{для шляху II:} \quad -Q_{II} = (U_1 - U_2) - A_{II}. \quad (1.52)$$

Просумуємо ці дві рівності. Одержимо:

$$Q_I - Q_{II} = A_I - A_{II}.$$

Це означає, що:

$$A_{\text{ц}} = A_I - A_{II} = (Q_I - Q_{II}). \quad (1.53)$$

Робота $A_{\text{ц}}$, що виконується тепловою машиною за один цикл, дорівнює різниці теплот, які робоче тіло одержало від нагрівника і віддало холодильнику.

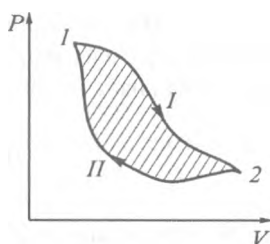


Рис. 1.12. Замкнутий (коловий) процес, який складається з двох процесів I та II, що не збігаються між собою

Таким чином, у корисну роботу $A_{\text{ц}}$ перетворюється не все тепло Q_I , одержане робочою речовиною. Частина тепла, а саме Q_{II} , повертається невикористаною холодильнику (або іншим тілам). З точки зору одержання корисної роботи це тепло Q_{II} витрачається марно. За визначенням:

$$\eta = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_I} = \frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} = \frac{Q_I - Q_x}{Q_I}, \quad (1.54)$$

де Q_{II} – тепло, що одержує робоча речовина від нагрівника,

Q_x – тепло, що віддається холодильнику.

Чим повніше Q_{II} перетворюється в роботу (тобто, чим меншим є Q_x), тим вигіднішою є машина.

Поставимо запитання, а чи можна одержане системою тепло Q_{II} повністю перетворити в роботу $A_{\text{ц}}$. Очевидно, при відсутності холодильника замкнути процес можна було б лише шляхом зворотного ходу 2II (рис. 1.12). Але площа такого циклу рівна нулеві і $A_{\text{ц}} = 0$. Таким чином, віддача частини тепла Q_x холодильнику є необхідною умовою виконання роботи, але тоді $A_{\text{ц}} < Q_{II}$ і $\eta < 1$, тобто теплова машина не може все одержане тепло Q_{II} перетворити в роботу циклу $A_{\text{ц}}$

$$\eta = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_{II}} < 1. \quad (1.55)$$

Коефіцієнт корисної дії циклу менший за одиницю, а не через недоліки теплової машини. Цю специфіку було встановлено дослідним шляхом, і цей дослідний факт був сформульований як *друге начало термодинаміки*.

Теплота ніколи не може бути націло перетворена в роботу.

Другий закон термодинаміки відіграє не тільки важливу роль у практиці, а є також визначальним для суто теоретичних узагальнень. Цією проблемою – принциповою відмінністю коефіцієнта корисної дії циклічної теплової машини від одиниці – займались видатні вчені, і тому не дивно, що другий закон термодинаміки має декілька різних формулювань.

Планк запропонував майже очевидне формулювання: *для побудови термодинамічного циклу, крім нагрівача, обов'язково потрібний холодильник*.

Томсон (лорд Кельвін) ту ж саму думку висловив так: *неможливо побудувати перпетуум мобіле (вічний двигун) другого роду,*

тобто циклічну теплову машину, яка б повністю перетворювала тепло в роботу.

Клаузіус запропонував формулювання у вигляді такого твердження: *неможливий самочинний перехід внутрішньої енергії (іноді кажуть теплоти) від більш холодного тіла до більш нагрітого.*

На закінчення цього параграфу опишемо демонстраційну модель теплової машини (рис. 1.13). Шляхом обережного наливання

холодної води у високу вертикальну посудину зверху гарячої води створюють певний перепад температур. У цей стовп води з вертикальним градієнтом температури вміщують поплавки, що являє собою металеву трубку, нижній кінець якої запаяний, а верхній – закритий гумовою частиною медичної піпетки. Всередині поплавок знаходиться трохи ефіру. Вага поплавок і кількість ефіру в ньому підібрані так, щоб у зоні холодної води конденсація ефіру приводила до зморщування піпетки, тобто до зменшення об'єму поплавок і врешті-решт до його занурення. При опусканні поплавок і потраплянні в зону гарячої води він нагрівається, ефір випаровується і збільшує об'єм піпетки. Це збільшення об'єму зменшує середню густину поплавок, і він спливає. Таким чином, реалізується почергове нагрівання та охолодження поплавок з ефіром і його періодичне занурення та піднімання. Всі основні елементи теплової машини у цієї моделі є. Звичайно, тут, крім принципів «втрат» тепла (часткова його передача холодильнику), є і значні конструктивні втрати. Вся одержана робота йде на подолання сил тертя, обумовлених в'язкістю води.

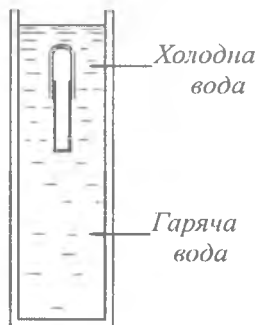


Рис. 1.13. Схема дослідження, який ілюструє принцип роботи циклічної теплової машини

§ 7. Теплові машини, холодильні машини і теплові насоси

Природно, що одним із основних застосувань другого закону термодинаміки є розгляд на його основі роботи теплових машин. У теоретичному плані ставиться запитання про те, як і скільки можна отримати роботи за певних зовнішніх умов. У цьому ж параграфі ми зупинимось на більш практичному питанні, а саме: як можна отримати роботу за рахунок одержаного від нагрівача тепла.

Першою тепловою машиною була парова, в якій нагрівником слугував паровий котел. Він, у свою чергу, нагрівався за рахунок

згорання палива. Нагадаємо, що людство спочатку використовувало внутрішню енергію палива тільки для обігрівання житла і приготування їжі. Лише порівняно недавно (приблизно 250 років тому) люди навчились використовувати внутрішню енергію палива, перетворивши її спочатку певним чином так, щоб її можна було шляхом теплопередачі надати іншим тілам (зокрема робочому тілу парової машини, яка працює циклічно) і далі частину цього тепла перетворювати у механічну роботу для приведення у рух різних механізмів (рис. 1.14).



Рис. 1.14. Схема зміни внутрішньої енергії та каналів її перетворень при роботі теплової машини

Дещо розширимо наші уявлення про механізм дії палива. Для цього нам доведеться тимчасово відійти від чисто феноменологічного способу описання явищ і, спираючись на шкільні знання, розшифрувати природу внутрішньої енергії.

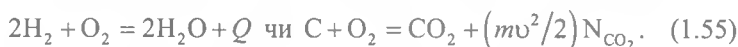
Внутрішня енергія ідеального газу (абстрактної моделі – системи невзаємодіючих матеріальних точок) складається виключно з кінетичної енергії хаотичного поступального руху частинок і становить $U = C_V T$.

Внутрішня енергія розрідженого багатоатомного газу, окрім кінетичної енергії хаотичного поступального руху частинок, включає ще й кінетичну енергію їх обертання та кінетичну і потенціальну енергії коливань атомів відносно спільного центра ваги в молекулі.

Для стиснутих газів, рідин, твердих тіл, плазми є характерною енергія міжчастинкової взаємодії. Щодо сумішей, то слід сказати, що їхня внутрішня енергія має всі вище перелічені складові частини, але доцільно ще відмітити міжчастинкову взаємодію, яка реалізується між різносортовними частинками. Вона може бути як меншою, так і більшою за взаємодію між частинками одного сорту, зокрема, можуть утворюватись і сильні хімічні зв'язки.

При утворенні суміші часто виникають стани неповної, часткової, але стійкої рівноваги, яким відповідає локальний мінімум ($\xi = \xi_2$ на рис. 1.15) кривої залежності потенціальної частини внутрішньої енергії палива E від внутрішнього параметра ξ (наприклад, від середньої відстані між частинками різного сорту). Ордината цього локального мінімуму більша за ординату найглибшого мінімуму (*minimim minimorum* E). Такий стан називається метастабільним.

При самочинному чи стимульованому зовні переході системи зі стану $\xi = \xi_2$ у стан з $\xi = \xi_1$, потенціальна частина внутрішньої енергії E зменшується, що, очевидно, супроводжується еквівалентним збільшенням кінетичної частини внутрішньої енергії. Це означає, що температура системи підвищується і створюються сприятливі умови для передачі, принаймні, частини внутрішньої енергії системи (палива) іншим тілам шляхом теплопередачі. У паровій машині таким шляхом реалізується нагрівання парового котла і, тим самим, робочого тіла – водяної пари. Перехід від ξ_2 до ξ_1 відбувається з подоланням енергетичного бар'єру $\Delta E_2 > 0$, для чого на початку потрібний «зовнішній поштовх» – підпал палива (вугілля, нафти, бензину і т. ін.). Як приклад можна навести спрощені схеми екзотермічних реакцій:



Завдяки значним запасам нафти, вугілля й газу, накопиченим у земній корі протягом минулих геологічних епох, указаний спосіб одержання теплоти має величезне значення і, зокрема, використовується як принцип реалізації нагрівачів у теплових машинах, хоч зараз вже відкриті більш прямі шляхи одержання роботи із деяких видів внутрішньої енергії. В ядерних батареях отримують електричний струм безпосередньо за рахунок зменшення ядерної складової частини внутрішньої енергії. У магнітогідродинамічних генераторах відбувається безпосереднє (без традиційно конструктивно оформленої теплової машини) перетворення «теплової енергії» в електричний струм. На жаль, ці порівняно нові способи використання запасів внутрішньої енергії ще далеко не досконалі в інженерному плані, і тому традиційні теплові машини продовжують відігравати помітну роль у виробництві. Зокрема, значне місце на сьогодні займають парові машини.

Перша порівняно досконала універсальна *парова машина* була створена у 1766 році *Ползуновим* у Барнаулі. Незалежно і практично одночасно збудували свої машини *Уатт* (1784, Англія) і *Лаваль* (1785, Франція).

Схематично будову основної частини парової машини показано на рис. 1.16. Поперемінно в ліву чи праву частину циліндра з поршнем подається

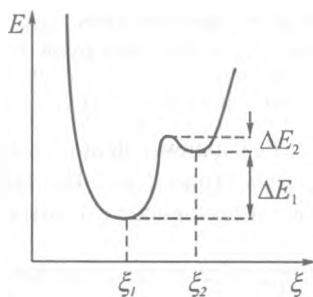


Рис. 1.15. Графік залежності потенціальної частини внутрішньої енергії палива E від значення внутрішнього параметру ξ при згоранні палива

через паророзподільник пара (робоче тіло) з парового котла. Розширюючись і охолоджуючись пара рухає поршень, який через шатунний механізм, що не показаний на малюнку, приводить у обертовий рух вал з маховиком і виконує роботу проти зовнішніх сил.

Розглянемо дещо ідеалізований цикл парової машини – *цикл Ренкіна* (рис. 1.17). Початковий стан певної маси води, яка потрапляє із конденсора в компресор, зображено точкою 1. Через малу

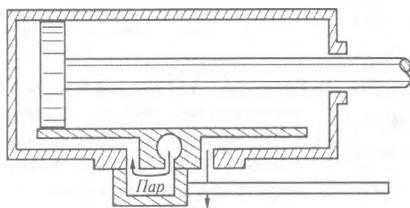


Рис. 1.16. Схема циліндра парової машини із золотниковим пристроєм

стисливість вода в компресорі практично ізохорно стискається (одночасно нагрівається), доводиться до тиску, який є у паровому котлі (стан 2), і вводиться у котел. У котлі за рахунок притоку енергії від нагрівача вода випаровується і ізобарно (бо відбувається процес кипіння при регульованому клапаном тиску) потрапляє в циліндр (процес II від стану 2 до стану 3). Будучи потім відділеною паророзподільником від котла, водяна пара практично адіабатно (процес III) розширюється до стану 4, де тиск трохи перевищує значення тиску в конденсорі. При процесі IV відбувається практично ізобарна конденсація пари у конденсорі.

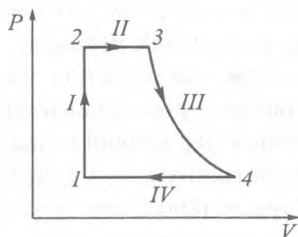


Рис. 1.17. Цикл Ренкіна – ідеалізований цикл парової машини

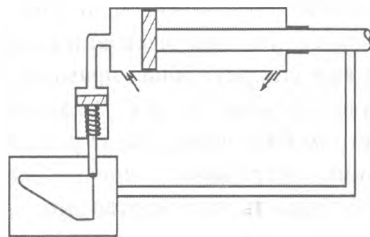


Рис. 1.18. Схема індикаторного пристрою

Реально здійснюваний цикл можна дослідити за допомогою індикаторного пристрою, схему якого показано на рис. 1.18. До основного циліндра парової машини (наприклад, до лівої його половини) приєднується циліндр індикаторного пристрою, в якому є свій поршень, положення якого обумовлюється одночасною дією пружини і тиском пари. Очевидно, що при певному значенні жорсткості пружини, хід поршня в індикаторному пристрої буде пропорційний тиску пари в основному циліндрі. На штоку циліндра індикаторного пристрою прикріплюється записувальний пристрій, який торкається планшета. Переміщення планшета обумовлюється рухом основного поршня і, отже, є пропорційним об'єму пари в основному циліндрі.

Одержана таким чином *індикаторна діаграма* (реальний цикл конкретної парової машини) виявляється практично замкненою кривою, вписаною в ідеалізований цикл *Ренкіна*, побудований для даної машини (рис. 1.19). Вказане взаємне розташування реального циклу і циклу *Ренкіна* свідчать про те, що *коефіцієнт корисної дії* (ККД) реальної теплової машини виявляється меншим за ККД циклу *Ренкіна*. Здебільшого ККД стаціонарних теплових машин не перевищує 30–35 %.

Наочно-схематичне зображення теплових втрат стаціонарної парової машини показано на рис. 1.20, з якого видно, що основна частка енергії, одержаної від палива, віддається холодильнику для замикання циклу відповідно до другого закону термодинаміки. Непродуктивні втрати тепла, зокрема у паровозів, значно вищі. У якісних магістральних паровозів ККД досягав 12 %, а у маневрових – не перевищував 5 %, тобто 95 % теплотворної здатності вугілля, завантаженого в тендер маневрового паровоза, витрачалось марно.

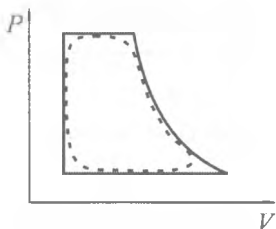


Рис. 1.19. Зіставлення реального циклу парової машини (пунктирна лінія) з побудованим для неї ідеалізованим циклом *Ренкіна* (суцільна лінія)

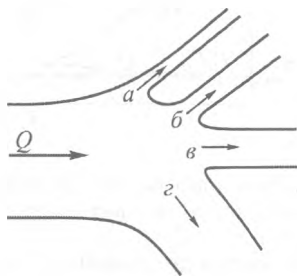


Рис. 1.20. Схематичне зображення витрат тепла при роботі парової машини: a – витрати, що пов'язані з недостатньою теплоізоляцією котла та паропроводів; b – витрати, що пов'язані з подоланням сил тертя в механізмах; v – тепло, що йде на виконання корисної роботи; g – тепло, що віддається холодильнику

Для підвищення ККД парових машин перш за все намагалися усунути будь-які конструктивні недоліки – покращували теплоізоляцію котла і паропроводів, зменшували сили тертя мастилами, усували непродуктивні випуски пари і т. ін. Звичайно, увага конструкторів була прикута також до проблем підвищення температури та тиску рідини в нагрівачі, до зниження температури холодильника. У деяких експериментальних зразках температура пари при вході у циліндр була доведена до 700–800 К. При проектуванні таких машин виникають значні труднощі в підборі конструктивних матеріалів, які б витримували високі температури. Можливість зниження температури холодильника пов'язана із заміною води іншою робочою речовиною та створенням замкнутого циклу. Були

спроби використовувати такі речовини, як SF_6 і N_2O_4 . На жаль, ці речовини є дефіцитними і небезпечними з екологічної точки зору.

Боротьба за зменшення конструктивних втрат тепла шляхом скорочення відстані між нагрівачем і робочим циліндром, намагання підвищити температуру у нагрівачі привели, нарешті, до суміщення джерела тепла з робочим циліндром. Так виникли *двигуни внутрішнього згорання*. Значне розповсюдження одержали бензинові чотиритактні двигуни, що працюють за циклом *Отто* (рис. 1.21а) і за циклом *Дизеля* (рис. 1.21б).

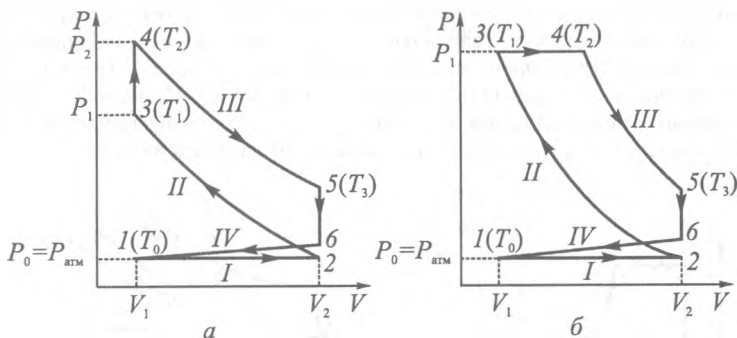


Рис. 1.21. Цикли двигунів внутрішнього згорання: а – цикл *Отто* чотиритактного бензинового двигуна; б – цикл двигуна *Дизеля*

Розглянемо детальніше роботу циклів для цих двигунів. Строго кажучи, цикли обох цих двигунів не є замкнутими, але ми будемо проводити спрощений розгляд для замкнутих циклів.

Таким у двигуні називається рух поршня в циліндрі із одного крайнього положення в інше, тобто зліва направо або справа наліво, як показано на рис. 1.21.

Робочий цикл чотиритактного двигуна внутрішнього згорання *Отто*

При тактах циклу *Отто* відбуваються такі процеси.

1. Такт *I* (1–2). При русі поршня із положення 1 в положення 2 в циліндр всмоктується паливо (пари бензину з повітрям). Всмоктування відбувається при постійному атмосферному тиску $P_0 = P_{\text{атм}}$ і температурі T_0 . Об'єм при цьому збільшується від V_1 до V_2 . Позначимо роботу при першому ізобарному такті A_{12} .

2. Такт *II* (2–3). Всмоктана в циліндр суміш адіабатно стискається при русі поршня вліво (2–3). При цьому об'єм термодинамічної системи (суміші) зменшується від V_2 до V_1 , температура збільшується від T_0 (в стані 2) до T_1 (в стані 3), тиск збільшується від $P_0 = P_{\text{атм}}$ до P_1 . Робота, виконана над системою в адіабатному процесі 2–3, дорівнює:

$$A_{23} = -C_V(T_1 - T_0).$$

3. Такт III (3–4–5–6). У стані 3 всмоктана суміш підпалюється іскрою і вибухає. Кількість тепла, що виділяється при згоранні палива при ізохорному процесі ($V_1 = \text{const}$), дорівнює:

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1).$$

Відбувається миттєве збільшення тиску до значення P_2 , а температури – до T_2 . Газ адіабатно розширюється до об'єму V_2 , при цьому температура його зменшується від T_2 до T_3 . Виконана робота дорівнює зміні внутрішньої енергії газу:

$$A_{45} = -\Delta U_{45} = -C_V \int_{T_2}^{T_3} dT = C_V (T_2 - T_3).$$

При крайньому положенні поршня 5 відкривається випускний клапан, при цьому тиск при постійному об'ємі V_2 знижується до $P_{\text{атм}}$. Температура падає до значення T_0 . Стан системи на діаграмі PV характеризується точкою 6.

4. Такт IV (6–1). Поршень рухається від 6 до 1 і виштовхує газ назовні ($P = P_0 = P_{\text{атм}}$). Виконується робота, рівна A_{61} .

Визначимо сумарну роботу циклу, врахувавши, що роботи у тактах I і IV рівні і протилежні за знаком ($A_{12} = -A_{61}$), а робота при ізохорних процесах дорівнює нулю.

$$\begin{aligned} A_{\text{ц}} = A_{23} + A_{45} &= \frac{m}{\mu} [-C_V(T_1 - T_0) + C_V(T_2 - T_3)] = \\ &= \frac{m}{\mu} C_V [-T_1 + T_0 + T_2 - T_3]. \end{aligned}$$

Одержимо умову замкнутості циклу, скориставшись записом рівнянь адіабат для станів 2, 3, 4, 5:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_0 V_2^{\gamma-1};$$

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1};$$

звідки:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_0}{T_3}, \text{ або } T_0 = T_1 \frac{T_3}{T_2}.$$

Підставимо $T_0 = T_1 \frac{T_3}{T_2}$ у вираз для $A_{\text{ц}}$:

$$A_u = \frac{m}{\mu} C_V \left[-T + T_1 \frac{T_3}{T_2} + T_2 - T_3 \right] = \frac{m}{\mu} C_V \frac{(T_2 - T_1)(T_1 - T_3)}{T_2}.$$

Коефіцієнт корисної дії циклу *Отто* дорівнює:

$$\eta_{\text{Отто}} = \frac{A_u}{Q_1} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{(T_2 - T_1)(T_2 - T_3)}{T_2} \frac{\mu}{m C_V (T_2 - T_1)} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}.$$

В циклі *Отто* найбільша температура (за весь цикл) рівна T_2 , а найменша T_0 .

Коефіцієнт корисної дії циклу *Карно* при таких температурах мав би значення:

$$\eta_{\text{ук}} = \frac{T_2 - T_0}{T_2}.$$

Оскільки $T_0 < T_3$, то $\eta_{\text{Отто}} < \eta_{\text{ук}}$.

Чотиритактні двигуни, що працюють за циклом *Отто*, мають дуже широке коло застосувань. Їх коефіцієнт корисної дії досягає 30–40 %.

Робочий цикл чотиритактного двигуна внутрішнього згорання Дизеля

1. Такт *I* (1–2). Поршень рухається зліва направо і втягує в циліндр атмосферне повітря. Процес ізобарний при $P_0 = P_{\text{атм}}$.

2. Такт *II* (2–3). Поршень адіабатно стискує повітря до високого тиску P_1 , у результаті чого температура зростає від T_0 до T_1 (при чому $T_1 \gg T_0$).

3. Такт *III* (3–4–5–6). На початку цього такту в циліндр вприскується паливо, яке спалахує в гарячому повітрі, рухаючи поршень при постійному тиску P_1 , температура при цьому збільшується від T_1 до T_2 . Суміш продуктів згорання та повітря адіабатно розширюється. В кінці третього такту (точка 5) відкривається випускний клапан, тиск в циліндрі падає при постійному об'ємі V_2 до атмосферного P_0 (точка 6).

4. Такт *IV* (6–1). При цьому такті суміш видаляється із циліндра. Повна робота циклу *Дизеля* згідно із законом збереження енергії дорівнює:

$$A_u = Q_1 - Q_2,$$

де Q_1 – тепло, що виділяється при згоранні суміші, Q_2 – тепло, що віддається навколишньому середовищу.

Оскільки згорання суміші відбувається ізобарно (при $P_1 = \text{const}$), то:

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} C_p (T_2 - T_1).$$

Процес віддачі тепла відбувається ізохорно (при $V_2 = \text{const}$), тому:

$$Q_2 = \frac{m}{\mu} C_v (T_3 - T_0).$$

Підставимо Q_1 та Q_2 у вираз для повної роботи циклу:

$$A_u = \frac{m}{\mu} C_p (T_2 - T_1) - \frac{m}{\mu} C_v (T_3 - T_0) = \frac{m}{\mu} C_v [\gamma (T_2 - T_1) - (T_3 - T_0)].$$

Коефіцієнт корисної дії циклу *Дизеля* дорівнює:

$$\eta_d = \frac{A_u}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_3 - T_0}{T_2 - T_1}.$$

Таким чином, ККД *Дизеля* визначається значенням різниці температур та показником адиабати γ . Двигун *Дизеля* має ККД $\eta_d \approx 35\%$.

Двигун *Дизеля* працює за принципом, подібним до принципу бензинового двигуна *Отто*. Основна відмінність полягає в тому, що використовується великий ступінь стиснення (до 30–35 атм). Оскільки стиснення проходить майже адіабатно, то досягається висока температура T , якої достатньо для запалювання паливної суміші. Таким чином, двигун *Дизеля* потребує запалювальної електроіскри. Паливна суміш вприскується в циліндр по закінченні стиснення, але поступово, що зумовлює її повільне згорання при ізобарному розширенні. Якщо порівняти дизельний двигун із карбюраторним, які близькі за робочими тисками, можна помітити, що ККД двигуна *Дизеля* перевищує ККД карбюраторного. Це пояснюється тим, що дизельний двигун має більший стиск та більш ефективно використовує теплоту згорання палива, оскільки згорання палива проходить повільніше.

Коефіцієнт корисної дії двигунів внутрішнього згорання досягає 45 %. Ще більш ефективними є турбінні двигуни.

Теплова машина, запущена в зворотному напрямку, забирає за допомогою одержаної зовні механічної роботи тепло від холодильника і передає його нагрівачу разом із перетвореною в тепло роботою. Залежно від конструктивних особливостей, відповідні пристрої називаються або *холодильними машинами*, або *тепловими насосами*. В першому випадку мається на увазі пристрій, у якому теплоємність холодильника є набагато меншою за теплоємність

нагрівача. Таке співвідношення теплоємностей приводить до того, що робота машини знижує температуру холодильника при практично незмінній температурі нагрівача.

Ефективність холодильної машини прийнято характеризувати *холодильним коефіцієнтом* ε_x , який дорівнює відношенню кількості тепла Q_x , взятого від холодильника ($Q_x = Q_H - A$), до витраченої на це роботи A :

$$\varepsilon_x = \frac{Q_x}{A} = \frac{Q_H - A}{A} = \frac{Q_H}{A} - 1 = \frac{1}{\eta} - 1. \quad (1.56)$$

Тепловим насосом називають пристрій, у якому холодильник має величезну порівняно з нагрівником теплоємність. При роботі теплового насоса температура нагрівника зростає, а температура холодильника залишається практично незмінною.

Ефективність теплового насоса ε_H характеризується відношенням кількості теплоти Q_H , переданої на нагрівання, до витраченої на це роботи A :

$$\varepsilon_H = \frac{Q_x}{A} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_x} = \frac{1}{\frac{Q_H - Q_x}{Q_H}} = \frac{1}{\eta}. \quad (1.57)$$

Очевидно, що ефективність теплового насоса завжди більше одиниці.

В інженерній практиці відомі спроби використання теплових насосів для обігрівання приміщень. Вони більш ефективні, ніж звичайні нагрівальні прилади, бо, крім підведеної до них енергії (наприклад, електричної), «нагрівнику» передається ще і деяка енергія, отримана від «холодильника». Тільки більша складність конструкції і відповідно вартість теплового насоса порівняно зі звичайними нагрівачами затримує їх широке використання. А от холодильні машини широкого розповсюдилися і в науці, і в техніці, і в побуті.

§ 8. Цикл Карно

Паралельно з технічними удосконаленнями теплових (у першу чергу парових) машин відбувався пошук принципово нових шляхів побудови машин із максимально можливим ККД. У цьому напрямі історичну роль відіграли дослідження молодого французького інженера *Саді Карно* (1796–1833). Він був сином військового міністра уряду Наполеона, брав участь у війні з англійцями і пересвідчився, що Англія відчутно випередила на той час Францію у використанні енергії пари. *Карно* усвідомив, що

оволодіння універсальним двигуном дасть можливість Франції вийти на широкі шляхи нових звершень. Йому першому вдалося віднайти найбільш ефективний цикл теплової машини. Цей цикл складається з чотирьох елементарних процесів: двох ізотермічних (12 та 34) і двох адіабатних (23 та 41) (рис. 1.22).

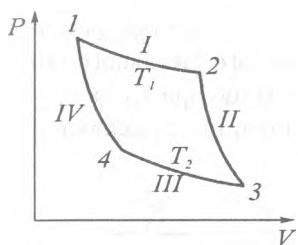


Рис. 1.22. Цикл Карно, який складається з двох ізотермічних процесів і двох адіабатних

Спочатку ми розглянемо оборотний цикл Карно, а потім доведемо, що він є найбільш ефективним серед усіх можливих циклів при заданих температурах T_1 нагрівача і T_2 холодильника. Для конкретності на початку будемо вважати, що робочим тілом є один моль ідеального газу. Використовуючи рівняння відрізків адіабат, за якими здійснюються відповідні процеси між одними і тими ж значеннями температур нагрівача $T_H = T_1$ і холодильника $T_X = T_2$, тобто на основі рівності:

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{C_V} = \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{C_V},$$

легко отримати ознаку замкнутості циклу Карно з ідеальним газом:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{або} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.58)$$

Тепер підрахуємо роботу, яка виконується робочим тілом проти зовнішніх сил у результаті здійснення одного циклу:

$$\begin{aligned} A_{\text{ц}} &= A_{12} + A_{23} - A_{34} - A_{41} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_1 - T_2) - \\ &- RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} - C_V(T_1 - T_2) = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Енергія шляхом теплопередачі надається робочому тілу лише при ізотермічному процесі 12 і, як було показано вище, ця теплота дорівнює:

$$Q_1 = A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Отже, коефіцієнт корисної дії машини, що працює з ідеальним газом по оборотному циклу Карно $\eta_{\text{ук}}$, становить:

$$\eta_{\text{иК}} = \left(RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \right) / RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_{\text{и}} - T_{\text{х}}}{T_{\text{и}}}. \quad (1.60)$$

Із одержаної формули безпосередньо видно, що при реальних значеннях $T_{\text{и}}$ і $T_{\text{х}}$, $\eta_{\text{иК}} < 1$. Величина ККД цього ідеального циклу може прямувати до одиниці лише при $T_{\text{х}} \rightarrow 0$ або при $T_{\text{и}} \rightarrow \infty$.

Холодильний коефіцієнт для циклу Карно, що здійснюється у зворотному напрямку, має вигляд:

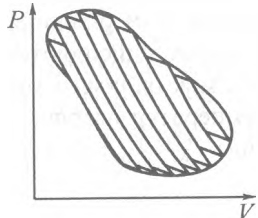
$$\epsilon_{\text{х}} = \frac{|Q_{\text{х}}|}{|A|} = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_{\text{х}}}{T_{\text{и}} - T_{\text{х}}}.$$


Рис. 1.23. Представлення довільного колового процесу у вигляді суми елементарних (нескінченно вузьких) циклів Карно

Значення цього коефіцієнта може бути значно більшим за одиницю, якщо різниця температур $(T_{\text{и}} - T_{\text{х}})$ мала. Але ж якщо значення $T_{\text{х}}$ прямує до нуля, то коефіцієнт $\epsilon_{\text{х}}$ прямує до нуля. Це означає, що для того, щоб відібрати певну кількість тепла, треба виконати нескінченно велику роботу. Таким чином, за допомогою холодильної машини не можливо досягти $T = 0\text{К}$.

Тепер доведемо, що ККД оборотного колового процесу з ідеальним газом при заданих $\max T_{\text{и}}$ і $\min T_{\text{х}}$ та довільній формі цього процесу (рис. 1.23) буде меншим за ККД оборотного циклу Карно, що «працює» між цими ж $T_{\text{и}}$ і $T_{\text{х}}$. Розіб'ємо серією адиабат довільний оборотний цикл на велику кількість елементарних (дуже вузьких) циклів Карно, що дає змогу представити контур довільного колового процесу сумою відрізків ізотерм. Кожному з цих елементарних циклів Карно притаманний свій ККД η_i :

$$\eta_i = \frac{T_{\text{и}i} - T_{\text{х}i}}{T_{\text{и}i}} \leq \frac{\max T_{\text{и}} - \min T_{\text{х}}}{\max T_{\text{и}}}. \quad (1.61)$$

Для розглядуваного довільного колового процесу ККД η дорівнює:

$$\eta = \frac{A_{\text{ц}}}{Q_{\text{и}}} = \frac{Q_{\text{и}1}\eta_1 + Q_{\text{и}2}\eta_2 + \dots + Q_{\text{иК}}\eta_{\text{К}}}{Q_{\text{и}1} + Q_{\text{и}2} + \dots + Q_{\text{иК}}} = \frac{\sum \eta_i Q_{\text{и}i}}{\sum Q_{\text{и}i}} = \langle \eta_i \rangle, \quad (1.62)$$

що впливає із теореми про середнє значення.

Оскільки очевидно, що

$$\langle \eta_i \rangle \leq \eta_{\max} = \frac{\max T_{\text{II}} - \min T_{\text{X}}}{\max T_{\text{II}}},$$

значить, ми довели висловлене вище твердження про максимальність ККД саме для циклу *Карно* при заданих максимальній температурі нагрівача і мінімальній температурі холодильника.

Тепер доведемо *першу теорему Карно*, яка твердить, що природа робочої речовини не впливає на ККД оборотної машини, яка працює за заданим коловим процесом, зокрема за оборотним циклом Карно.

Довести цю теорему легше всього, скориставшись методом «від супротивного».

Припустимо, що є така речовина, яка використана у ролі робочого тіла оборотного циклу і дає змогу одержати ККД $\eta' > \eta_i$. Запустимо таку теплову машину і будемо нею приводити у рух у зворотному напрямку машину, у якої робочим тілом є ідеальний газ і яка працює за точно таким щодо форми оборотним коловим процесом, тобто вона працюватиме, як холодильна машина (або як тепловий насос), між тими ж самими $\max T_{\text{H}}$ і $\min T_{\text{X}}$. Для обох машин можна записати такі формули:

$$A' = \eta' Q'_{\text{II}} = \frac{\eta'}{1 - \eta'} Q'_{\text{X}}, \quad (1.63a)$$

$$A = \eta Q_{\text{H}} = \frac{\eta}{1 - \eta} Q_{\text{X}}, \quad (1.63b)$$

де всі величини взяті за абсолютною величиною.

Якщо наші машини такі, що $Q'_{\text{X}} = Q_{\text{X}}$, то $\frac{A'}{A} = \frac{\eta' (1 - \eta)}{\eta (1 - \eta')} > 1$. Отже, наш спарений агрегат у результаті здійснення складного колового процесу виконав роботу $A' - A > 0$, нічого не віддавши холодильнику. А це суперечить другому закону термодинаміки. Отже, наше припущення про $\eta' > \eta$ не відповідає дійсності.

Припустивши, що $\eta' < \eta$ і помінявши машини ролями у нашому спареному агрегаті, ми знову прийдемо до протиріччя з другим законом термодинаміки. Природі не суперечить тільки припущення $\eta' = \eta$. Цим самим ми довели положення про незалежність ККД оборотної машини від природи робочої речовини.

Доведемо тепер *другу теорему Карно* про те, що ККД теплової машини, яка працює за необоротним циклом, не може перевищувати ККД оборотної машини, що працює за таким самим за формою циклом (зокрема, це може бути цикл Карно).

Доведення знову проведемо «від супротивного». Припустимо, що нам вдалося відшукати такий необоротний коловий процес, при якому $\eta'' > \eta$. Зрозуміло, що створивши, як і раніше, спарений агрегат, ми прийдемо до протиріччя з другим законом термодинаміки. Припущення, що $\eta'' < \eta$, аналогічним чином спростувати ми не зможемо, бо не можна запустити необоротну машину у зворотному напрямку. Тому тут знову доводиться звертатись до досліду. Результати численних спостережень і вимірювань свідчать про те, що $\eta'' < \eta$.

Об'єднуючи всі одержані вище результати, можемо записати:

$$\eta = (Q_{II} - |Q_X|)/Q_{II} \leq (T_{II} - |T_X|)/T_{II} \leq 1. \quad (1.64)$$

Це, фактично, одна із форм математичного запису другого закону термодинаміки.

Підкреслимо, що, оскільки перший закон термодинаміки є справедливим завжди, то, зрозуміло, що при необоротних колових процесах, які відбирають від нагрівника таку ж саму кількість тепла, що і оборотні машини, одержується менша робота, а холодильнику передається більша кількість тепла. Отже, необоротність приводить до знецінення (з практичної точки зору) тієї енергії, яку прийняло робоче тіло від нагрівача.

Зазначимо, що перший і другий знаки нерівності у виразі (1.64) відображають різні обставини. Нерівність

$$(Q_{II} - Q_X)/Q_{II} \leq (T_{II} - T_X)/T_{II}$$

враховує вплив форми і необоротності циклу. Нерівність

$$(T_{II} - T_X)/T_{II} \leq 1$$

вказує на те, що навіть для ідеальної машини, яка працює за оборотним циклом *Карно*, ККД 100 % є граничним, практично недосяжним значенням.

§ 9. Термодинамічна шкала температур

У зв'язку з тим, що ККД машини, яка працює за оборотним циклом *Карно*, не залежить від робочої речовини, виникла можливість побудови такої *шкали температур*, яка не залежить від природи термометричної речовини. Ідея її побудови базується на тому, що ККД ідеальної теплової машини є функцією тільки температур нагрівача T_{II} і холодильника T_X .

Перша термодинамічна шкала була введена в 1927 році і була стоградусною. Для її побудови вибирались два характерних стани широко розповсюдженої речовини H_2O – «точка замерзання» рід-

кої води при тиску $P = 1$ атм та «точка кипіння води» при тому ж нормальному тиску. Приймалось, що різниця температур між цими двома станами точно дорівнює 100 градусам і, крім того, «точці замерзання» приписувалось значення 273,15 K. Температура будь-якого іншого стану цієї речовини або якоїсь іншої термодинамічної системи могла бути визначена, якщо, наприклад, стан системи з невідомою температурою T вважати нагрівачем, а стан танучого льоду – холодильником. За допомогою вимірювання теплот та використання співвідношення

$$\frac{Q - Q_x}{Q} = \frac{T - T_x}{T} \quad (1.65)$$

можна знайти невідому температуру T . Зрозуміло, що удосконалення способів вимірювання кількостей тепла приводило до уточнення значень всіх температур, крім зафіксованої 273,15 K. Уточнення значень різниці теплот, одержаних при кипінні і замерзанні води, порушувало стоградусність шкали. Тому в 1968 році була прийнята нова термодинамічна шкала, яка базується на виборі тільки одного характерного стану речовини – стану у *потрійній точці* H_2O (рис. 1.7), якому приписується значення $T_0 = 273,16 \text{ K}$ – точно. Температура речовини в будь-якому іншому стані визначається через відношення теплот:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Q}{Q_0}. \quad (1.66)$$

Нова термодинамічна шкала вже не є точно стоградусною. За цією шкалою і «точка кипіння» і «точка замерзання» води уточнюються по мірі вдосконалення методів калориметрії.

На практиці ніхто ніколи не користується тепловою машиною для визначення температури тіла. Навіть у Бюро стандартів чинять інакше. Розроблено більш менш раціональні непрямі способи реалізації термодинамічної шкали температур. У різних діапазонах значень температур вони різні. В області помірних температур термодинамічна шкала реалізується у вигляді газового термометра з використанням поправок на неідеальність реального газу. Відповідні еталони температур являють собою досить складні прилади, які створюють тільки у Національних бюро стандартів чи у відповідних інститутах.

З метою спрощення перевірки реальних, практично зручних, термометрів розроблено *Міжнародну шкалу температур*, яка фактично є набором рецептів, у яких говориться, як в проміжних метрологічних установах більш-менш точно відтворити термодинамічну шкалу температур. Перш за все за допомогою еталонної термомет-

ричної установки визначаються температури так званих *реперних точок*. За основні вибрано 11 реперних точок. Деякі з них наведено в табл. 2.

У проміжках між реперними точками термодинамічна шкала відтворюється за допомогою так званих стандартних термометрів, здебільшого це – спеціальним чином виготовлені термопари, термометри опору, пірометри і ще деякі інші непрямі методи визначення температури. Кожній державі бажано мати повний набір всіх пристроїв реалізації термодинамічної шкали температур у своєму Центральному бюро мір і ваги.

Таблиця 2. Реперні точки деяких фізичних систем

№	Назва фізичної системи та її фізичного стану, який відтворюється при реалізації реперної точки	T, K	$t, ^\circ C$
1	Потрійна точка водню	13,81	-259,34
2	Точка кипіння кисню при $P = 101,305$ кПа	90,185	-182,962
3	Потрійна точка води	273,16	0,01
4	Точка кипіння води при $P = 101,305$ кПа	373,15	100,0
5	Точка плавлення цинку при $P = 101,305$ кПа	692,73	419,58
6	Точка плавлення срібла при $P = 101,305$ кПа	1235,08	961,93
7	Точка плавлення золота при $P = 101,305$ кПа	1337,58	1064,43

За допомогою стандартних термометрів градуюються «проміжні» зразкові термометри, з показами яких звіряють градуювання усіх робочих термометрів. Бюро чи метрологічні лабораторії організовано у великих містах і навіть на окремих підприємствах. Ці установи покликані з певною періодичністю проводити перевірку вимірювальних приладів, зокрема термометрів.

§ 10. Співвідношення Клаузіуса. Ентропія

Почнемо розгляд цих питань з одержання рівності Клаузіуса, яка випливає з виразу для ККД оборотного циклу Карно

$$\eta_{\text{цк}} = (Q_{\text{II}} - Q_{\text{X}})/Q_{\text{II}} = (T_{\text{II}} - T_{\text{X}})/T_{\text{II}},$$

звідки

$$\frac{|Q_{\text{X}}|}{Q_{\text{II}}} = \frac{T_{\text{X}}}{T_{\text{II}}}, \text{ або } \frac{Q_{\text{II}}}{T_{\text{II}}} - \frac{|Q_{\text{X}}|}{T_{\text{X}}} = 0,$$

що з урахуванням знаку тепла холодильника можна записати у такому вигляді:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1.67)$$

Відношення кількості енергії, переданої тілу шляхом теплопередачі при заданій температурі, до абсолютного значення цієї температури теплопередачі називається *зведеною теплотою*. Отже, одержану рівність можна прочитати так: сума зведених теплот при оборотному циклі *Карно* дорівнює нулю.

Одержаний результат безпосередньо узагальнюється на оборотний цикл будь-якої форми і записується у вигляді:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (1.68a)$$

або

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.68b)$$

Таким чином, величина $1/T$ виступає у ролі інтегруючого множника при δQ , тобто множника, який перетворює малу кількість тепла у диференціал деякої функції S , введеної *Клаузіусом* і названою ним *ентропією*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.69)$$

Для оборотного процесу між рівноважними станами 1 та 2 вираз (1.68b) можна записати так:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S. \quad (1.70)$$

Іншими словами, величина $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$ при квазірівноважних (оборотних) процесах не залежить від шляху, і тому введена функція S є функцією стану. Отже, для *ентропії* S можна дати таке визначення: ентропія S – це однозначна функція стану системи, повний диференціал якої визначається формулою $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Поки що розглянемо лише суто формальний зміст цієї функції, для чого скористаємось аналогією між записами для малої кількості тепла, переданого тілу, $\delta Q = TdS$ і малою кількістю роботи, виконаної найпростішою системою, $\delta A = PdV$. Переписавши вираз для роботи у вигляді $dV = \frac{1}{P}\delta A$, бачимо, що величина $\frac{1}{P}$ виступає інтегруючим множником відносно роботи – перетворює малу кількість роботи δA у повний диференціал dV .

Не виникає сумнівів, що об'єм системи є функцією її стану і що різниця

$$V_2 - V_1 = \int_1^2 \frac{\delta A}{P} \quad (1.71)$$

не залежить від шляху переходу системи від стану 1 до стану 2.

Порівнюючи вирази (1.70) і (1.71) або формули $\delta Q = TdS$ та $\delta A = PdV$, бачимо, що подібно до того, як P є інтенсивним фактором роботи, а V – екстенсивним фактором роботи, так само T є інтенсивним фактором теплоти, а S відповідно – екстенсивним фактором теплоти.

Складність подальшого усвідомлення змісту ентропії обумовлена тим, що в той час, як ми чітко собі уявляємо, що таке об'єм і вміємо його вимірювати, то ентропію безпосередньо ми вимірювати не вміємо. Використовуючи вище записані формули, ми можемо тільки обчислювати зміну ентропії при оборотних процесах. Пізніше ми глибше розкриємо зміст *ентропії*, а поки що обмежимося її формальним введенням та приведеним формальним трактуванням.

Тепер розглянемо *необоротний цикл Карно*, для якого

$$\eta_{\text{Карно}} = (Q_{11} - |Q_{x}|) / Q_{11} < (T_{11} - T_x) / T_{11},$$

звідки з урахуванням знаку Q_x одержуємо:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \quad (1.72a)$$

Ця *нерівність Клаузіуса* також може бути узагальненою на необоротний цикл довільної форми:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0. \quad (1.72b)$$

Поєднуючи результат (1.68) з результатом (1.72) у загальному випадку одержуємо *співвідношення Клаузіуса*:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (1.73)$$

яке, очевидно, формулюється так: *сума зведених теплот для довільних циклів (оборотних і необоротних) є рівною нулю або меншою за нуль.*

Далі доцільно розглянути поведінку ентропії у необоротному незамкненому процесі, але такому, що починається і закінчується

рівноважними станами. Остання умова необхідна нам для того, щоб спростити характеристики системи в кінцевих точках розглядуваного процесу. Зазначимо, що на простій діаграмі (наприклад, в координатах P, V) ми, строго кажучи, не можемо відобразити необоротний неквазірівноважний процес, бо в кожний момент його протікання система може бути неоднорідною і, зокрема, тиск в її різних точках може бути неоднаковим. Це і відображається на рис. 1.24 косим штрихом.

Іноді необоротний процес зображають суцільною лінією, маючи на увазі, що на графіку фігурує зовнішній тиск, який, як вважають, завжди має цілком певне значення.

Доповнимо розглядуваний необоротний процес I якимось оборотним процесом II , за допомогою якого ми можемо повернути систему у початковий стан, побудувавши тим самим коловий процес. Очевидно, оскільки хоч якась ділянка колового процесу є необоротною, то і увесь цикл є необоротним, і для нього є справедливим співвідношення (1.73), яке можна записати у вигляді:

$$\sum_{(I)i} \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{(II)i} \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0, \text{ або } \sum_{(I)i} \frac{\delta Q_i}{T_i} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0,$$

чи ще так:

$$\sum_{(I)i} \frac{\delta Q_i}{T_i} + (S_1 - S_2) < 0,$$

або нарешті:

$$\sum_{(I)i} \frac{\delta Q_i}{T_i} < S_2 - S_1. \quad (1.74)$$

Отже, сума зведених теплот при необоротному незамкненому процесі, який починається і закінчується рівноважними станами, не може перевищувати різницю ентропій цих станів.

Зрозуміло, що при нескінченно близькому розташуванні початкового і кінцевого станів та здійсненні між ними нескінченно короткого процесу в загальному випадку будемо мати:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.75)$$

Одержана формула є найбільш загальним записом *другого закону термодинаміки* для замкнутих систем.

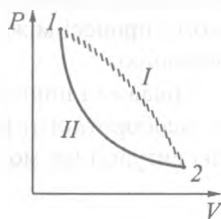


Рис. 1.24. Цикл, який складається з необоротного процесу I ($1 \rightarrow 2$) та оборотного процесу II ($2 \rightarrow 1$)

Ще раз зазначимо, що ми поки що розглядали тільки такі оборотні і необоротні процеси (в тому числі і нескінченно короткі), при яких початковий і кінцевий стани є рівноважними. Отже, до цього часу йшлося тільки про різницю ентропій рівноважних станів.

Зазначимо також, що, знаючи величину зміни ентропії між двома рівноважними станами (зокрема знак ΔS), ми заздалегідь можемо вказати певні обмеження для величини суми зведених теплот. В окремому випадку, коли $\Delta S < 0$, сума зведених теплот при будь-якому процесі між відповідними двома станами не може бути позитивною.

Цікавим і широко вживаним є випадок адіабатного (оборотного чи необоротного) процесу між двома рівноважними станами. Для цієї ситуації маємо:

$$S_2 - S_1 \geq 0 \text{ або } dS \geq 0. \quad (1.76)$$

Одержані співвідношення відомі в науці як *закон зростання ентропії*. Розшифруємо його.

Перш за все видно, що адіабатний оборотний процес одночасно є *ізоентропійним* ($dS = 0$). Далі зрозуміло, що необоротний адіабатний процес можна здійснити тільки тоді, коли ентропія кінцевого стану S_2 є більшою за ентропію початкового стану S_1 . Зокрема, в ізольованій системі (коли і $\delta Q = 0$, і $\delta A = 0$) самочинні релаксаційні процеси обов'язково супроводжуються зростанням ентропії. Краще сказати, що самочинні процеси тому і відбуваються, що ентропія кінцевого рівноважного стану більша за ентропію початкового стану. В протилежному напрямку вони протікати не можуть. Тому твердять, що *другий закон термодинаміки вказує на можливий напрямок протікання самочинних процесів*. Особливо яскраво, як це ми побачимо пізніше, дане положення демонструється на прикладі *ізольованих систем*, хоча воно справедливе і в інших випадках.

Нарешті зупинимось ще на одному дуже важливому питанні. До цього часу ми мали змогу встановлювати, що відбувається з *ентропією* в результаті того чи іншого процесу (оборотного чи необоротного), але обов'язково такого, який починається і закінчується рівноважними станами. Отже, ми, фактично, оперували ентропіями виключно рівноважних станів. Але *ентропія* S аналогічно до інших екстенсивних характеристик (наприклад, об'єму V), є функцією стану термодинамічної системи, і виникає запитання, чи можна оперувати цим поняттям у випадку нерівноважного стану. Виявляється, що це можна робити, але тільки у тих випадках, коли рівновага порушена не дуже сильно.

Більш-менш легко обґрунтувати можливість використання поняття *ентропії* для слабо нерівноважних ізольованих систем. Та-

ку систему ми подумки розділимо на настільки невеликі за розмірами підсистеми, щоб стан кожної із них можна було вважати рівноважним. Нагадаємо, що час релаксації системи τ залежить від її розмірів ($\tau \sim R$), і саме завдяки цьому вказаний розподіл на підсистеми є можливим. Кожній такій, майже рівноважній, підсистемі (якщо тільки в ній є досить багато частинок) властивим є поняття ентропії. Далі, пам'ятаючи, що ентропія є екстенсивною величиною, логічно визначимо її значення для великої, загалом нерівноважної, системи як суму ентропій таких квазірівноважних підсистем:

$$S = \sum S_i. \quad (1.77)$$

Після вказаного узагальнення закон зростання ентропії набуває нового змісту. При протіканні самочинних релаксаційних необоротних процесів в ізольованих системах зростає значення узагальненої ентропії саме таким чином:

$$\frac{dS}{dt} > 0, \quad (1.78)$$

тобто похідна від ентропії за часом має додатнє значення.

§ 11. Об'єднана формула першого і другого законів термодинаміки для оборотних процесів у замкнутій системі

Перший закон термодинаміки справджується завжди і, як вже зазначалося вище (див. § 3 розділ перший), для замкнутих систем він записується у вигляді $dU = \delta Q + \delta A$. При розгляді найпростіших процесів роботу, виконану системою, звичайно записують у вигляді $\delta A = PdV$ і для оборотних, і для необоротних процесів. Це можна робити в зв'язку з тим, що час релаксації тиску, самого по собі, в текучих ізотропних системах, звичайно, є набагато меншим за величини часів релаксації всіх інших фізичних величин. Тому у переважній більшості випадків ми можемо вважати систему однорідною і відрелаксованою щодо тиску. (Якщо далі тиск і змінюватиметься, то це здебільшого є відображенням релаксації ентропії).

За другим законом термодинаміки при оборотних процесах у замкнутій системі $\delta Q = TdS$. Підставивши значення δQ і δA у вираз для першого закону термодинаміки, одержуємо формулу:

$$dU = TdS - PdV, \quad (1.79)$$

яка є фундаментальним рівнянням термодинаміки найпростіших замкнутих квазірівноважних систем в енергетичній формі запису.

Формальний розв'язок рівняння (1.79) відносно dS , по суті, дає нову формулу:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV, \quad (1.80)$$

яка називається фундаментальним рівнянням термодинаміки в ентропійній формі запису.

§ 12. Критерії рівноваги найпростіших замкнутих термодинамічних систем

Критерії рівноваги записуються по-різному залежно від того, у яких конкретних зовнішніх умовах знаходиться термодинамічна система, що розглядається. Вихідним принципом (генеральним критерієм), на якому базуються всі конкретизовані записи критеріїв рівноваги, є перший закон термодинаміки, записаний із урахуванням не тільки механічної роботи δA (зокрема роботи всебічного стиснення найпростішої системи оточуючим середовищем), а ще і з урахуванням роботи якихось інших «сторонніх» сил $\delta A'$. Тоді вихідним є вираз:

$$dU = \delta Q + \delta A + \delta A', \quad (1.81)$$

який можна записати у вигляді:

$$dU - TdS + PdV = \delta A'. \quad (1.82)$$

Робота $\delta A'$ здійснюється квазірівноважно будь-якими зовнішніми силами, не пов'язаними з тиском оточуючого середовища (наприклад, магнітними чи електричними полями). Якщо після досягнення нового стану рівноваги раптово (миттєво) виключити дію зовнішніх «сторонніх» сил, то в момент їх виключення попередньо існуючий рівноважний стан системи перетвориться у нерівноважний. З попереднього чітко видно, що для створення такого стану була виконана позитивна робота «сторонніми» силами над системою $\delta A' > 0$, тобто:

$$dU - TdS + PdV > 0. \quad (1.83)$$

Зрозуміло, що тепер нерівноважний стан (при нових зовнішніх умовах – відразу після виключення відповідних зовнішніх «сторонніх» сил) буде релаксувати до старого рівноважного стану, який мав місце в системі до початку поступового (квазірівноважного) включення сторонніх сил. Є очевидним, що при протіканні релаксаційного процесу:

$$dU - TdS + PdV < 0. \quad (1.84)$$

Ясно, що рівновага в системі настане тоді, коли вираз $dU - TdS + PdV$ досягне найменшого значення. Тому формулу (1.84) називають *генеральним критерієм рівноваги найпростіших замкнутих систем*.

Маючи на увазі те, що ми обмежились розглядом систем, в яких тиск сам по собі вважається вже відрелаксованим і тому завжди $\delta A = PdV$, генеральний критерій іноді одержують, спираючись на перший закон термодинаміки, записаний у вигляді $dU = \delta Q - PdV$. Використовуючи другий закон у формі $\delta Q \leq TdS$, отримуємо $dU \leq TdS - PdV$ або $dU - TdS + PdV \leq 0$, що збігається з виразом (1.84).

Встановивши генеральний критерій рівноваги, можемо перейти до його конкретизації для часто вживаних окремих випадків.

Якщо при протіканні релаксаційного процесу підтримувати $S = \text{const}$ і $V = \text{const}$, то генеральний критерій зводиться до виразу:

$$(dU)_{S, V} < 0. \quad (1.85)$$

Отже, зрозуміло, що система досягає свого рівноважного стану при вказаних зовнішніх умовах тоді, коли її внутрішня енергія набуває свого мінімального значення. Таким чином, конкретизованим критерієм рівноваги при $S = \text{const}$ і $V = \text{const}$ є $\min U$.

Коли ж релаксація в системі відбувається при $S = \text{const}$ і $P = \text{const}$, то генеральний критерій можна записати у вигляді:

$$dU + d(PV) < 0, \text{ або } d(U + PV) < 0.$$

Введемо нову функцію $U + PV = H$. Тоді конкретизований критерій рівноваги системи, для якої забезпечуються зовнішніми умовами $S = \text{const}$ і $P = \text{const}$, запишеться у вигляді:

$$(dH)_{S, P} < 0, \quad (1.86)$$

і відповідно система досягне рівноваги при $\min H$.

Тут виникає питання про фізичний зміст нової фізичної величини H , яку називають *тепловою функцією або ентальпією*. По-перше, зрозуміло, що це певна енергетична характеристика системи. По-друге, вона є функцією стану системи, бо побудована за допомогою алгебраїчного прийому з інших функцій стану. Наступний крок ми зробимо, розглянувши поведження цієї функції при ізобарному оборотному процесі із замкнутою системою. У цьому процесі:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV = dU - \delta A = \delta Q.$$

Отже, H – це така функція стану, зміна якої при ізобарному (аналогічно при ізохорному, коли $\delta A = 0$) оборотному процесі дорівнює теплоті, яку одержує система: $H_2 - H_1 = Q$. Саме тому цю функцію і називають *тепловою функцією*.

Цікаво зазначити, що завдяки одержаній рівності $Q = H_2 - H_1$ при оборотному ізобарному процесі (а також при $V = \text{const}$, коли $Q = U_2 - U_1$) теплоту в якійсь мірі можна розглядати як функцію стану системи. Цей момент у свій час «врятував від закриття» закон Гесса. Справа в тому, що при формулюванні закону Гесса, або, що те ж саме, при формулюванні правила «теплового балансу», неявно припускається, що теплота є функцією стану системи. В дійсності застосовувати закон Гесса і записувати рівняння теплового балансу можна тільки тоді, коли всі розглядувані процеси відбуваються або при $P = \text{const}$, або при $V = \text{const}$.

Якщо зовнішні умови забезпечують в системі $T = \text{const}$ і $V = \text{const}$, то генеральний критерій зручно записати у вигляді $dU - d(TS) < 0$, або $d(U - TS) < 0$. Подібно до попереднього випадку вводимо нову функцію $F = U - TS$, що називається вільною енергією Гельмгольца. Тоді конкретизований генеральний критерій запишемо у вигляді:

$$(dF)_{T,V} < 0 \quad (1.87)$$

і відповідно система буде в рівновазі при $\min F$.

Зрозуміло, що нова величина $F = U - TS$ є функцією стану і якоюсь енергетичною характеристикою системи. Фізичний зміст її впливає із розгляду оборотного ізотермічного процесу, що відбувається з простою замкнутою системою. Вираз $dU = TdS + \delta A$ при $T = \text{const}$ можна записати у вигляді:

$$\delta A = d(U - TS) = dF.$$

Отже, $Q = F_2 - F_1$. Тобто F це така функція стану системи, зміна якої при оборотному ізотермічному процесі дорівнює роботі, виконаній над системою. За аналогією з функцією H , для якої $Q = H_2 - H_1$, роботу при оборотному ізотермічному процесі можна в якійсь мірі розглядати як функцію стану системи.

Із виразу $A = \Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$ безпосередньо видно, що при оборотному ізотермічному процесі, який відбувається у замкнутій системі, не все зменшення запасу внутрішньої енергії передається іншим тілам шляхом виконання роботи. Частина цієї зміни, а саме $\Delta(TS)$, обов'язково повинна передаватись іншим тілам шляхом теплопередачі. Завдяки цьому вказану частину внутрішньої енергії (TS) Гельмгольц назвав зв'язаною енергією.

Після зроблених розшифровок і пояснень можна конкретизований критерій рівноваги простих замкнутих систем при зовнішніх умовах $T = \text{const}$ і $V = \text{const}$ сформулювати як мінімум вільної енергії – $\min F$.

Тут нам зручно розглянути ще одне важливе питання, якого б, в принципі, можна було торкнутися і при аналізі попередніх випадків, але там би такий розгляд був менш наочним. Йдеться про те, що буде з вільною енергією і роботою у необоротних процесах,

зокрема у ізотермічному необоротному процесі з простою замкнутою системою, але при якому тиск сам по собі встигає відрелаксувати (тобто весь час $P = P_{\text{зовн}}$). При зроблених припущеннях об'єднаний вираз першого і другого законів термодинаміки набирає вигляду:

$$dU < TdS - PdV,$$

звідки

$$\delta A = PdV < d(U - TS) = dF,$$

або

$$A < F_2 - F_1.$$

Отже, при необоротному ізотермічному процесі зовнішнім тілам передається у формі роботи менше енергії, ніж при оборотному процесі. Тобто більше енергії від «робочого тіла» зовнішнім тілам передається шляхом теплопередачі. Тому говорять, що нерівноважність процесу приводить до часткового знецінення запасу внутрішньої енергії.

Тепер нехай зовнішніми умовами фіксуються $T = T_{\text{зовн}} = \text{const}$ і $P = P_{\text{зовн}} = \text{const}$. Тоді генеральний критерій зручно записати у вигляді:

$$dU - d(TS) + d(PV) < 0, \text{ або } d(U - TS + PV) < 0.$$

Введемо нову функцію $\Phi = U - TS + PV$, яка носить назву *термодинамічного потенціалу Гіббса*. Запишемо конкретизований для випадку вказаних зовнішніх умов генеральний критерій у вигляді $\Delta\Phi < 0$. Отже, при фіксованих температурі і тиску критерієм рівноваги є мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса Φ .

Фізичний зміст Φ можемо розкрити, розглядаючи системи, які можуть обмінюватись з оточуючим середовищем енергією не тільки шляхом теплообміну і виконання роботи стиснення (розширення), а ще і шляхом виконання якоїсь іншої роботи – роботи якихось сторонніх сил $\delta A'$. Зокрема, це може бути робота хімічних сил або корисна робота, що приводить у дію машину і т. ін. Якщо така робота виконується при оборотному процесі та при заданих $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, то $A' = \Phi_2 - \Phi_1$. Тому потенціал Гіббса називають ще *ізобаро-ізотермічним потенціалом*. Зрозуміло, що Φ є енергетичною функцією стану системи.

Зазначимо, що генеральний критерій рівноваги простих замкнених систем $dU - TdS + PdV < 0$ можна застосовувати і для випадку, коли зовнішніми умовами фіксуються значення V та U . Тоді критерій набирає вигляду $-TdS < 0$, або $(dS)_{V,U} > 0$. Фіксація об'єму V означає відсутність обміну енергією у формі роботи, а одночасна фіксація величин V та U означає, що і теплообміну немає – отже, замкнута система є ізолюваною. Таким чином,

конкретизованим критерієм рівноваги ізольованої системи є максимум ентропії.

Інші випадки і відповідні їм записи конкретизованих критеріїв рівноваги замкнутих систем зручно буде висвітлити після розгляду питань про характеристичні функції і термодинамічні потенціали.

§ 13. Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Характеристичними функціями називають такі функції стану, які несуть всю макроінформацію про термодинамічну систему і за допомогою яких можна розрахувати фазову рівновагу. З досвіду відомо, що одна і та ж функція стану, залежно від вибору незалежних параметрів (аргументів), може бути або не бути характеристичною. Ті параметри стану, які забезпечують характеристичність певної функції стану, називають *природними аргументами* даної функції стану.

Встановлено, що до характеристичних функцій, в першу чергу, належать $U = U(S, V)$ і $S = S(U, V)$. Нагадаємо записи їхніх повних диференціалів для замкнутих систем:

$$dU = TdS - PdV \quad \text{та} \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

і порівняємо їх із загальним математичним записом повного диференціала функції двох змінних $f(x, y)$:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy. \quad (1.88)$$

Порівнюючи (1.88), наприклад, з повним диференціалом для внутрішньої енергії $dU = TdS - PdV$, можемо знайти:

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

Користуватись характеристичними функціями $U = U(S, V)$ і $S = S(U, V)$ не завжди зручно, бо ентропія не піддається прямому вимірюванню. Термодинамічна теорія дає змогу, як ми це бачили, обчислювати тільки зміну ентропії $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$. Але виявляється,

що введені нами у попередньому параграфі нові функції стану $H = U + PV$, $F = U - TS$ і $\Phi = U - TS + PV$ при певному виборі незалежних змінних також є характеристичними. Більше того, вияв-

ляється, що перетворення, які здійснили фізики при введенні цих функцій, були відомі в математиці як *перетворення Лежандра*. Перетворення *Лежандра* цікаві тим, що при їх здійсненні – застосуванні до якоїсь функції для одержання нової – зберігається вся інформація, яку несе вихідна функція.

Після зроблених зауважень дамо таке загальне визначення. Застосування перетворення *Лежандра* до внутрішньої енергії приводить до одержання нових функцій стану, які всі загалом називаються *термодинамічними потенціалами*.

Якщо ж перетворення *Лежандра* застосовуються до ентропії, то одержуються нові функції стану, які називаються *функціями Масьє–Планка*. Історично першими були введені функції *Масьє – Планка*, але більшого поширення набули термодинамічні потенціали, які ми розглянемо детальніше.

Перш за все розглянемо прийоми, що дають змогу знайти природні аргументи кожного термодинамічного потенціалу, тобто вказати, при яких незалежних змінних той чи інший потенціал стає характеристичною функцією. Спочатку виконаємо це на якомусь конкретному прикладі, наприклад, розглядаючи спосіб знаходження повного диференціалу теплової функції H , який, за означенням цієї функції, дорівнює:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP. \quad (1.89)$$

Підставляючи сюди значення $dU = TdS - PdV$, одержимо:

$$dH = TdS + VdP.$$

Отже, природними змінними теплової функції H є ентропія S і тиск P .

Аналогічним чином можна знайти вирази для dF і $d\Phi$:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV,$$

$$d\Phi = d(U - TS + PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP.$$

Кожна із цих функцій для замкнутої системи з двома енергетичними контактами (тепловим і механічним) залежить від двох незалежних змінних. Природними змінними для вільної енергії F є температура T та об'єм V , а для термодинамічного потенціалу Гіббса Φ – температура T і тиск P .

Поєднуючи все в таблицю, запишемо загалом, для всіх чотирьох термодинамічних потенціалів замкнутих систем, такі вирази:

$$U \quad dU = TdS - PdV, \quad U = U(S, V), \quad (1.90 \text{ а})$$

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV, \quad F = F(T, V), \quad (1.90 \text{ б})$$

$$H = U + PV, \quad dH = TdS + VdP, \quad H = H(S, P), \quad (1.90 \text{ в})$$

$$\Phi = U - TS + PV \quad d\Phi = -SdT + VdP, \quad \Phi = \Phi(T, P). \quad (1.90 \text{ г})$$

Розглянуті термодинамічні функції є *характеристичними*, тобто вони несуть всю макроскопічну інформацію про термодинамічну систему, якщо вони є функціями своїх природних змінних:

$$U = U(S, V), F = F(T, V), H = H(S, P), \Phi = \Phi(T, P).$$

Яку ж інформацію несуть характеристичні функції про термічні і калоричні властивості речовини?

Оскільки термодинамічні потенціали є повними диференціалами від двох змінних, можна записати одержані вище вирази (1.90 а – 1.90 г), порівняти їх із повними диференціалами від двох змінних, знайти вирази для параметрів стану, які характеризують макровластивості системи. Саме із (1.90а – 1.90г) та (1.88) одержимо:

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

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

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

$$-S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T.$$

Характеристичні функції U, F, H, Φ є пов'язаними між собою. Це впливає із їхніх аналітичних виразів: $F = U - TS$, $H = U + PV$, $\Phi = F + PV$, $\Phi = H - TS$. Запишемо ці рівняння з урахуванням виразів для параметрів стану системи P, V, T, S , в яких вони визначаються похідними від характеристичних функцій за їхніми незалежними змінними:

$$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

$$H = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad H = U + P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S,$$

$$\Phi = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \Phi = F + P \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T,$$

$$\Phi = H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad \Phi = H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P.$$

Ці рівняння називаються рівняннями Гіббса–Гельмгольца.

Розглянемо, яку інформацію можна одержати із цих рівнянь. Наприклад, розглянемо ізотермічний процес ($T = \text{const}$). Згідно з $dF = -SdT - PdV$ робота, яка виконується замкнутою системою в ізотермічному оборотному процесі дорівнює зменшенню вільної енергії Гельмгольца ($\delta A = -PdV$). Визначивши δA при $T = \text{const}$, легко обчислити вільну енергію F з точністю до постійної, що залежить від температури T . Тоді із $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ можна обчислити внутрішню енергію U . Диференціюючи U по S , V , можемо знайти $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ і $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, тобто одержати відомості про термодинамічні властивості системи, а знайшовши δQ із $\delta Q = dU + PdV$, можемо одержати відомості про калоричні властивості системи.

Цікаво зазначити, що при фіксації саме природних змінних кожна із наведених вище характеристичних функцій своїм мінімумом вказує на рівновагу в замкнутій системі. За аналогією з потенціальною енергією механічних систем, де діють як потенціальні сили, так і дисипативні сили, ці характеристичні функції (що мають розмірність енергії) і були названі *термодинамічними потенціалами*.

Звернемо увагу на те, що конкретизований критерій рівноваги $\max S$ ізольованої системи ($U = \text{const}$ і $V = \text{const}$) можемо отримати, розв'язавши рівняння (1.90a) відносно dS :

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV.$$

Але диференціал ентропії так само можна отримати і з (1.90б). Тоді

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP.$$

З цього прикладу видно, *по-перше*, що вибір природних змінних не завжди однозначний. *По-друге*, він наводить на думку, що можна в аналогічному плані шукати вирази і для dV , і для dP , і для dT . Таким чином, можна отримати 12 різних формул, на основі яких легко сформулювати відповідно 12 конкретизованих критеріїв рівноваги замкнутих систем.

Строго всі 12 конкретизованих критеріїв рівноваги необхідно одержувати із основного генерального критерію $dU - TdS + PdV < 0$. При такому підході не виникає запитання, який саме екстремум (мінімум чи максимум) відповідної функції стану є конкретизованим критерієм за певних зовнішніх умов.

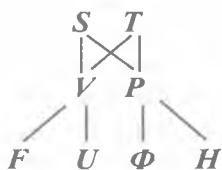


Рис. 1.25. Схематична таблиця для запам'ятовування критеріїв рівноваги

Існують різні *мнемонічні прийоми* запам'ятовування всіх 12 конкретизованих критеріїв рівноваги. Один із них у вигляді таблиці наведено на рис. 1.25. Користуватись цією таблицюю треба таким чином. Проводиться пряма лінія через три літери, кожна з яких позначає певну фізичну величину. При фіксації двох із них екстремум третьої є конкретизованим критерієм рівноваги.

На завершення зазначимо ще раз, що всі розглянуті питання про рівновагу стосувалися замкнутих систем, для яких виправдовується другий закон термодинаміки і робота яких становить $\delta A = PdV$. У цьому розумінні часто твердять, що всі 12 конкретизованих критеріїв є нібито наслідками основоположного закону поведіння ентропії.

Фактично, цим параграфом ми закінчуємо розгляд основних питань термодинаміки замкнутих систем. Ми зупинились на розгляді лише найголовніших (нульового, першого і другого) законів термодинаміки і на аналізі найпростіших висновків із них та найпростіших їх застосуваннях. Більшість інших питань, що входять до компетенції термодинаміки, є пов'язаною з розглядом процедури використання основних законів цієї науки. А оскільки вони сформульовані у диференціальній формі, то і застосовується тут здебільшого апарат диференціального числення. Зокрема, на базі властивості повного диференціалу – незалежності другої похідної від порядку диференціювання – виводяться так звані *формули Максвелла*.

Спіраючись на вираз $dU = TdS - PdV$ і прирівнюючи, згідно з теоремою Коші, другі змішані похідні від внутрішньої енергії $U(S, V)$ з різним порядком диференціювання за їхніми природними змінними V та S $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$, одержимо: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$. Це співвідношення пов'язує зміну температури під час адиабатного розширення ($S = \text{const}$) і зміну тиску під час ізохорного нагрівання ($V = \text{const}$).

Розглядаючи подібним чином другі змішані похідні F, H, Φ за їхніми природними змінними, можемо одержати і інші співвідношення Максвелла:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \end{aligned} \quad (1.91)$$

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

Співвідношення *Максвелла* в багатьох випадках використовуються для встановлення зв'язку між величинами, що характеризують термодинамічні рівноважні стани системи.

§ 14. Пізнавальне значення першого і другого законів термодинаміки

Ми почали вивчення молекулярної фізики з розгляду суто макроскопічної науки – термодинаміки. В історичному плані розвиток макроскопічних методів і мікроскопічних трактувань явищ, що формулювались на основі атомістичних уявлень, відбувався паралельно. Сьогодні нам зрозуміло, що тільки синтез обох підходів дає позитивні результати і дає змогу адекватно описувати реальність і глибоко розуміти природу. В шкільні роки модельні підходи настільки міцно входять у систему мислення учня, що досягнення макроскопічних розділів науки часом здаються самоочевидними. Інколи забувається їхня заслуга перед теорією пізнання. Така ситуація має місце і щодо першого закону термодинаміки. У низці недавно виданих підручників із фізики (особливо з теоретичної фізики) перший закон термодинаміки згадується мимохідь, як цілком зрозуміле положення. Але ще два з половиною століття тому закон збереження енергії був для вчених зовсім не очевидним. Тільки в 1775 р. Паризька академія наук вирішила не брати до розгляду проекти вічних двигунів, в основі яких лежить ідея порушення першого начала термодинаміки. В першу чергу мались на увазі різного роду механічні пристрої.

Нагадаємо, що вперше закон збереження енергії було встановлено в механіці, і стосувався він механічної (кінетичної і потенціальної) енергії ізольованої системи, в якій діють виключно потенціальні сили. Знадобилось ще півстоліття для того, щоб у результаті спостережень *Роберта Майєра*, досліджень *Джоуля* та інших вчених, *Клаузіус* оголосив постулатом термодинаміки факт існування еквівалентності роботи і теплоти. Тобто в XIX столітті закон збереження енергії був поширений і на термодинамічні процеси. З теоретичної і практичної точок зору це мало величезне значення. Припинились, точніше, різко зменшились витрати часу на спроби побудови теплового вічного двигуна першого роду. На сьогодні нам невідомі явища в будь-якій галузі науки, у яких би порушувався закон збереження енергії. Та й бути їх не може, бо цей закон і інші закони збереження є відображенням фундаментальних влас-

тивостей оточуючого нас світу – симетричних його якостей. Зокрема, закон збереження енергії відображає так звану симетрію природи відносно часу. Під цим розуміють те, що одні і ті ж явища природи за незмінних зовнішніх умов протікають однаково, незалежно від часу їх спостереження. Цей, спочатку чисто макроскопічний закон, потім доповнений атомістичними уявленнями, став всеохоплюючим. Загальність закону збереження енергії лягла в основу його використання як інструменту перевірки справедливості суджень при вивченні нових явищ в природі.

Розкриття загальнонаукового значення другого закону термодинаміки є більш складним, але не менш важливим завданням. Розгляд відповідного питання вимагає залучення атомістичних уявлень. Тут нам аж ніяк не вдасться залишитися в межах суто макроскопічної теорії.

Нагадаємо, що другий закон термодинаміки не суперечить першому закону і не протиставляється йому. Другий закон термодинаміки доповнює перший закон в розумінні формулювання принципу, який обумовлює можливість (чи неможливість) та напрямок протікання самочинних і взагалі необоротних термодинамічних процесів. Для практичної діяльності другий закон важливий, в першу чергу, тим, що встановлює максимальне значення коефіцієнта корисної дії теплової машини при заданих температурах нагрівача і холодильника. Як для практики, так і для теорії він є неоціненно важливим ще й тим, що дав можливість встановити термодинамічну шкалу температур – прийом, використовуючи який, можна будь-де і коли завгодно визначити таку важливу фізичну характеристику, як температура.

У теорії пізнання на межі між фізикою і філософією в результаті намагань абсолютизації другого закону термодинаміки (припущення про його всеосяжність) виникла в свій час хибна концепція – *«теорія теплової смерті Всесвіту»*. Щоб розібратись в сукупності складних питань, пов'язаних із другим законом термодинаміки, необхідно дати відповіді на такі взаємопов'язані запитання.

1. Чи маємо ми якісь підстави для твердження про те, що поведінка систем будь-якого розміру підкоряється другому закону термодинаміки?

2. Чи є взагалі межі застосування термодинаміки і, зокрема, другого її закону, скільки їх та яка їхня природа, якщо вони існують?

3. Чому рух кожної окремої структурної одиниці речовини (наприклад, молекули) можна описувати оборотними законами механіки, а поведінку системи, складеної із великого числа таких частинок, описується в загальному випадку необоротними законами термодинаміки?

Перш за все зрозуміло, що нам відомі приклади винятків з другого закону термодинаміки. Наприклад, при *броунівському русі*

енергія хаотичного (теплого) руху молекул самочинно повністю переходить у механічну енергію броунівських частинок. Хоч практично цю енергію не можна використати для приведення у дію якихось машин, але принципово важливо, що тут ми спостерігаємо самочинний перехід енергії хаотичного руху молекул в енергію переміщення броунівської частинки, тобто перехід «теплоти в роботу». Щоправда, при малих розмірах системи, зокрема, коли розміри системи порядку розмірів броунівської частинки та її найближчого оточення неможливо чітко розрізнити хаотичний (тепловий) рух від спрямованого механічного переміщення. В зв'язку з цим зрозумілим є те, що, просуваючись у бік зменшення розмірів системи, ми натрапляємо на проблему визначення місцезнаходження межі застосовності термодинаміки.

Всі накопичені знання запевняють нас в тому, що у будь-якої галузі науки існують границі її застосовності, і в різних напрямках їхня природа є різною. Наприклад, класична механіка з боку великих швидкостей обмежена границею переходу до релятивістської механіки, а з боку великих значень довжин хвиль *де-Бройля* – межею переходу до квантової механіки (рис. 1.26). За аналогією слід чекати, що у термодинаміки також є, принаймні, дві межі – «нижня» і «верхня», і їхня природа є різною. Щодо природи нижньої границі застосовності термодинаміки можна попередньо сказати, що на сьогодні є дві різні взаємодоповнюючі точки зору. Одна із вірогідних причин наявності нижньої межі може бути усвідомленою на основі розгляду статистичного змісту ентропії, або, що те ж саме, на основі аналізу статистичного змісту другого закону термодинаміки.



Рис. 1.26. Умове зображення границі справедливості класичної механіки

§ 15. Статистичні закономірності.

Елементарні відомості з теорії ймовірностей

У вступі йшлося про можливість трьох способів описання поведінки макросистем – термодинамічного, динамічного і статистичного. Чисто макроскопічний термодинамічний підхід не дає змоги вирішити основне завдання сучасної фізики – пов'язати макровластивості систем з їхніми мікроскопічними характеристи-

ками, – тобто властивостями структурних одиниць. Були відмічені труднощі динамічного способу дослідження макросистем (величезне число рівнянь руху, початкових і граничних умов), які, щоправда, з часом поступово долаються у зв'язку з вдосконаленням обчислювальної техніки.

На сучасному етапі розвитку науки основна задача фізики розв'язується за допомогою статистичного підходу, сутність якого полягає у використанні теорії ймовірностей в апараті теорії. Такий підхід до описання макросистем обґрунтовується тим, що навіть при послідовному використанні динамічного способу для порівняння результатів теорії із дослідом у переважній більшості випадків результати динамічних обчислень доводиться усереднювати і за часом, і за численними однотипними об'єктами – структурними одиницями, з яких складається система. Справа в тому, що, здебільшого макрохарактеристики системи завдяки специфічній будові і діяльності наших органів відчуття є, по суті, усередненими результатами дії системи на вимірювальні прилади чи навіть безпосередньо на наші органи відчуття. Виявилось можливим процедуру усереднення проводити не в самому кінці обчислень, а здійснювати під час розрахунків. Саме так побудована *статистична фізика* – один із важливих розділів сучасної теоретичної фізики. Ми будемо поступово вивчати її основні положення, розглядаючи конкретні приклади розрахунків із використанням процедур усереднення, тобто спираючись на статистичний підхід.

Ідея статистичного підходу до описання макровластивостей термодинамічних систем базується на тому, що закони теорії ймовірностей (статистичні закономірності) є об'єктивними. Спостереження і дослід впевнюють нас у тому, що колективу, який складається з великого числа однотипних об'єктів, притаманні нові своєрідні закономірності. Ці закономірності – *колективні властивості* – можуть бути вивченими і описаними за допомогою специфічних методів. Проілюструємо статистичні закономірності за допомогою простого наочного досліду з *дошкою Гальтона* (рис. 1.27). Є можливими різні проведення цього досліду і різні методи спостереження чи фіксації його результатів. Спочатку опишемо сам прилад.

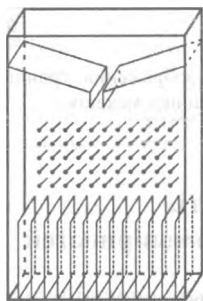


Рис. 1.27. Дошка Гальтона – прилад для демонстрації існування статистичних закономірностей

Дошка Гальтона являє собою вертикально розташовану вузьку кювету з передньою прозорою (наприклад, скляною) стінкою (рис. 1.27). У верхній частині кювети розташована лійка, через яку можна заси-

пати у середину кювети сипучий крупнозернистий матеріал, наприклад, звичайну гречану крупу. Під воронкою у задню стінку кювети – дерев'яну дошку – вбито чимало цвяшків, на які натикаються крупинки при своєму падінні з отвору воронки до низу кювети. В нижній частині кювети розташовано ряд вертикальних переборок. Досліди впевнюють нас у тому, що в комірку, яка розташована по вертикалі проти отвору у воронці, потрапляє більше крупинок, ніж у ті комірки, що розташовані з боків. Крупинок у будь-якій комірці буде тим менше, чим далі від середини знаходиться ця комірка. Результати кожного досліду можна подати у вигляді згладжених кривих розподілу крупинок по комірках. Повторюючи такі досліди, впевнюємось в тому, що крива розподілу непогано відтворюється.

Дослід можна проводити інакше. Пофарбувавши одну крупинку, слідкуватимемо щоразу, у яку комірку потрапляє мічена крупинка. При багаторазовому повторенні досліду (повторному засипанні крупи у воронку) мічена крупинка найбільш часто потраплятиме у центральну комірку.

Немає сумніву у тому, що рух кожної крупинки описується законами класичної механіки, і, в принципі, ми щоразу могли б точно розрахувати, куди вона упаде. Поява її в різних дослідах у різних комірках, очевидно, обумовлюється неможливістю абсолютно точно відтворити «на мікрорівні» початкові умови експерименту. От саме в деякій «мікронееквівалентності» початкових умов в окремих дослідах з системою, яка складається з великого числа об'єктів (зокрема класичних) при повній однаковості початкових умов на макроскопічному рівні, і криється деяка відмінність в результатах двох окремо взятих експериментів та їх відміна від усередненого результату по багатьом дослідам. В той же час середні результати різних великих серій дослідів повністю збігаються. Це дослідний, а отже, об'єктивний результат, який є базою класичної статистики. Статистика твердить, що чим більше в системі об'єктів, тим більш близькими між собою будуть результати окремих спостережень. Тобто тим меншими при цьому будуть відхилення від середнього результату (звичайно, при забезпеченні однаковості початкових умов на макроскопічному рівні). Статистика є тісно пов'язаною з теорією ймовірностей, початкові елементи якої нам зараз будуть потрібні. Розглянемо деякі поняття теорії ймовірностей.

Випадковою подією будемо називати явище, яке може здійснитися при заданих зовнішніх макроумовах, але може і не відбутися.

Бажаною випадковою подією будемо вважати явище, що нас цікавить, і яке, очевидно, може бути зареєстрованим тим чи іншим способом. Наприклад, бажаною подією може бути вказана навмання в гурті людей особа зі зростом у межах 170–175 сантиметрів.

Ймовірність бажаної події визначається відношенням частоти появи бажаної події n до частоти появи будь-якої випадкової події m :

$$\rho = \frac{n}{m}. \quad (1.92)$$

Оскільки частота строго визначається тільки за нескінченно великий проміжок часу спостереження, то загальноприйнятим прийомом відшукування ймовірності i -тої бажаної події є знаходження границі:

$$\rho_i = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{N_i}{M}, \quad (1.93)$$

де N_i – число появ бажаної події за певний обмежений проміжок часу спостереження, а M – число появ будь-якої випадкової події за той же проміжок часу.

Із визначення ймовірності будь-якої події безпосередньо випливає:

$$\sum_i \rho_i = 1, \quad (1.94)$$

тобто є достовірним, що хоч якась випадкова подія із числа можливих здійсниться.

Середнє значення ймовірності якоїсь події, що має чисельну характеристику, очевидно, становить

$$\begin{aligned} \langle h \rangle &= \frac{h_1 + h_2 + h_3 + \dots + h_M}{M} = h_1^* \frac{N_1^*}{M} + \\ &+ h_2^* \frac{N_2^*}{M} + h_3^* \frac{N_3^*}{M} + \dots + h_k^* \frac{N_k^*}{M} + \dots = \sum_i h_i^* \rho_i, \end{aligned} \quad (1.95)$$

де відповідно N_k^* і ρ_k^* – число появ подій і ймовірність появ подій, що характеризуються чисельним значенням, приблизно рівним h_k^* .

Зі складних подій ми обмежимося розглядом тільки двох їхніх типів, що є найпростішими. Часто доводиться цікавитись складною подією, яка складається із двох або більшого числа таких простих подій, що поява кожної із них виключає появу всіх інших. Наприклад, якщо у скриньці є чорні, зелені і сині кульки, і ми маємо змогу виймати зі скриньки тільки по одній кульці щоразу, то поява чи зеленої, чи синьої кульки є складною подією, що складається з двох простих, які виключають одна одну. Очевидно, що ймовірність появи такої складної події дорівнює сумі ймовірностей простих подій:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2. \quad (1.96)$$

Одержаний вираз безпосередньо узагальнюється на складну подію, яка складається з декількох простих:

$$\rho = \sum_{i=1}^{k \leq m} \rho_i. \quad (1.96a)$$

Не менш часто трапляються такі складні події, що складаються із простих подій, які обов'язково мусять реалізовуватись разом. Наприклад, ведеться стрільба по мішені добре пристріляною гвинтівкою майстром-стрільцем. Через нестроге точне відтворювання початкових умов на мікроскопічному рівні (незначна відміна у вазі куль, кількості пороху в патронах, зміна вітру і т. ін.) спостерігається практично радіально симетричне розсіювання відносно центра мішені. У такій ситуації є очевидним, що при кожному конкретному пострілі відхилення вниз або вверх від горизонталі, яка проходить через центр мішені, є рівноймовірним, і ймовірність кожної такої події становить 0,5. Аналогічно, рівноймовірними простими подіями з ймовірностями по 0,5 будуть попадання в праву або в ліву частину мішені. Якщо ж нас зацікавить подія одночасного потрапляння в праву і у верхню частини мішені, то, очевидно, що ймовірність такої складної події дорівнюватиме добутку ймовірностей двох простих подій:

$$\rho = \rho_1 \rho_2. \quad (1.97)$$

Остання формула легко узагальнюється на такого ж типу складні події, але які складаються з більшого числа простих подій:

$$\rho = \prod_{i=1}^{k \leq m} \rho_i. \quad (1.97a)$$

§ 16. Статистичний зміст ентропії та статистичне трактування другого закону термодинаміки

Повернемося тепер до поставленого завдання – розкриття статистичного змісту ентропії та другого закону термодинаміки. Це завдання ми розв'яжемо шляхом розгляду конкретних прикладів і наступного узагальнення результатів розгляду на більш складні випадки.

Перш за все розглянемо ситуацію, коли ми маємо ізольовану систему, що являє собою один моль розрідженого газу в стані рівноваги. З макроскопічної точки зору ми можемо такий рівноважний стан газу характеризувати, крім фіксованого числа частинок

N_A і об'єму V , ще одним якимось макроскопічним параметром (P , T , U , S , F і т. ін.), бо наша термодинамічна система має три природних енергоконтакти. З мікроскопічної ж точки зору в межах класичного динамічного трактування стан системи N_A частинок описується $3N_A$ координатами та $3N_A$ компонентами вектора швидкості або імпульсу всіх частинок. Дослід упевнює нас в тому, що більшість переміщень частинок не впливає на макрохарактеристики рівноважного стану. Зокрема, очевидно, що на макростан не впливає взаємний обмін місцями і швидкостями двох частинок і т. ін. Отже, макростан, і, зокрема, найпростіший із них – рівноважний, реалізується великим числом мікростанів. При припущенні про справедливість класичної механіки для описання руху кожної молекули таких мікростанів нескінченно багато! Реально діють закони квантової механіки, і тому в дійсності число мікростанів є обмеженим. Ми введемо скінченність і дискретність мікростанів де-що штучно.

По-перше, не будемо враховувати зміну швидкостей частинок.

По-друге, розіб'ємо весь простір на комірки з об'ємом кожної порядку d^3 , де d – діаметр молекули, форма якої вважається сферичною. У випадку розрідженого газу число таких комірок буде

$$N = \frac{V}{d^3} \gg N_A. \text{ Для макрорівноважних станів припустимо рівно-}$$

ймовірність всіх можливих мікростанів, якими він реалізується.

По-третє, будемо вважати, що частинки можна відрізнити одна від одної.

Якщо число комірок дорівнювало б числу частинок, то все зводилося б до перестановок частинок, і число мікростанів було б $\Gamma = N!$. У нас же $N \gg N_A$, і перестановки порожніх комірок треба виключити. Тому число мікростанів буде дорівнювати

$$\Gamma = \frac{N!}{(N - N_A)!}. \quad (1.98a)$$

Прийнято порівнювати числа мікростанів, які відповідають різним макростанам газу; наприклад, коли газ із заданою кількістю молекул (у нас N_A) займає один раз об'єм V_1 , де число комірок N_1 , а другий раз займає об'єм V_2 з числом комірок N_2 . Очевидно, що

$$(\Gamma_1/\Gamma_2) = \left[\frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!} \right] / \left[\frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!} \right]. \quad (1.98b)$$

В одержаній формулі фігурують дуже великі числа, і тому зручно перейти до їхніх логарифмів і скористатись наближеною формулою Стірлінга $\ln n! \approx n \ln n - n$. Тоді:

$$\begin{aligned}\ln(\Gamma_2/\Gamma_1) &= N_2 \ln N_2 - N_2 - (N_2 - N_A) \ln(N_2 - N_A) + (N_2 - N_A) - \\ &- N_1 \ln N_1 + N_1 + (N_1 - N_A) \ln(N_1 - N_A) - (N_1 - N_A) = \\ &= N_2 \ln \frac{N_2}{N_2 - N_A} - N_1 \frac{N_1}{N_1 - N_A} + N_A \ln \frac{N_2 - N_A}{N_1 - N_A} \approx N_A \ln \frac{N_2}{N_1},\end{aligned}$$

що, очевидно, можна записати і так:

$$\ln(\Gamma_2/\Gamma_1) = N_A \ln \frac{(V_2/d^3)}{(V_1/d^3)} = N_A \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.98\text{в})$$

Через те, що у формулах врешті-решт фігурує відношення N_2/N_1 , вибір розміру комірки не грає істотної ролі.

Порівняємо цей результат із формулою для зміни ентропії одного моля ідеального газу при переході його з одного рівноважного стану до іншого:

$$\begin{aligned}S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} = \\ &= \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} + \int_1^2 \frac{RT}{TV} dV = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.\end{aligned} \quad (1.99)$$

Якщо вважати, що наша система в обох станах «1» і «2» має одну і ту ж температуру (бо ми домовились не враховувати зміни швидкостей молекул), то

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

що дає при порівнянні з формулою (1.98)

$$S_2 - S_1 = R \frac{1}{N_A} \ln(\Gamma_2/\Gamma_1) = k \ln(\Gamma_2/\Gamma_1)$$

або

$$S = S_0 + k \ln \Gamma - k \ln \Gamma_0.$$

Пізніше ми упевнимось в тому, що за початковий стан можна вибрати такий, який характеризується значеннями $S_0 = 0$ і $\Gamma_0 = 1$. Тоді

$$S = k \ln \Gamma. \quad (1.100)$$

В послідовно побудованій статистичній фізиці ця формула лежить в основі визначення ентропії. Ми ж її розглядаємо як основу для статистичного трактування ентропії, яку ввели раніше суто макроскопічним шляхом.

Отже, ентропія рівноважного стану з точністю до множника $k = R/N_A$ дорівнює натуральному логарифмові від числа рівно-ймовірних мікростанів, якими реалізується даний макростан.

Тепер розглянемо слабко нерівноважні стани. Найпростішою моделлю макронерівноважного стану є стан із мікронеоднорідним розподілом частинок за об'ємом системи. Розглянемо декілька прикладів мікронеоднорідного розміщення частинок.

Приклад 1. Нехай ми маємо ізольовану систему з ідеальним газом, в якому є всього чотири частинки ($N = 4$). Ми не будемо враховувати всі мікростани за розміщенням, а згрупуємо їх і обчислимо тільки число таких ситуацій, коли дана частинка потрапляє в ту чи іншу половину посудини. Безпосередньо з рис. 1.28 видно, що число таких «узагальнених мікростанів», які відповідають рівномірному розподілу частинок за об'ємом (порівну в обох половинах посудини), дорівнює шести, що відчутно більше за число станів, коли всі частинки скупчуються в одній певній половині посудини. Отже, ми з імовірністю $\rho_{\text{рівн}} = 6/16$ фіксуємо рівномірний розподіл, а різко нерівномірний відповідно фіксуємо з імовірністю $\rho_n = 2/16$.

$\begin{array}{c} a \\ b \\ c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} c \\ \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} d \\ \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \\ c \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ c \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ d \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ c \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ d \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} c \\ d \\ \end{array}$
$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \\ c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \\ c \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} c \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} d \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} c \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} b \\ c \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ d \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ c \end{array}$	$\begin{array}{c} a \\ b \end{array}$

Рис. 1.28. Малюнок демонструє всі шістнадцять можливостей розміщення чотирьох частинок по половинках посудини.

При тривалому спостереженні за системою, яка знаходиться у макрорівноважному стані ми, звичайно, будемо багаторазово фіксувати всі можливі мікростани (як з рівномірними розподілами, так і з нерівномірними), але частота появи станів із рівномірними розподілами помітно переважатиме частоту появи станів з різко нерівномірними розподілами. Саме така ситуація відповідає макрорівноважному стану системи, тобто здебільшого він є мікрооднорідним. Звичайно, у макрорівноважному стані час від часу будуть спостерігатись відхилення від мікрооднорідності, які називаються *флуктуаціями*.

Якщо ж ми навмисно створимо нерівноважний стан, моделлю якого може слугувати ситуація, у якій порівняно часто реалізуються мікронеоднорідні розподіли часточок (або почнемо слідкувати за системою з моменту часу, коли в ній такий стан виник самочинно, флуктуативним шляхом), то, як ми знаємо із другого закону термодинаміки, в системі самочинно виникне макропроцес, при завершенні якого система опиниться у рівноважному стані. З мікроскопічної точки зору це є процес збільшення появи рівно-

мірних розподілів. Очевидно, що цей процес не є монотонним – можливі тимчасові «ходи назад». Тут треба сказати, що поняття *імовірність* можна вживати і щодо напрямку процесів. «Ходи назад», очевидно, менш імовірні ніж зміщення у бік збільшення частоти появи рівномірних розподілів. Але важливим є те, що з мікроскопічної точки зору зворотні щодо загальної тенденції процеси не виключено повністю – вони просто менш імовірні.

Приклад 2. Поширимо наші міркування на випадок $N \gg 4$. Нехай як і раніше посудина з розрідженим газом є подумки поділеною на дві рівні частини. Перш за все знайдемо, яким числом способів можна реалізувати заданий мікророзподіл, за якого в одній половині посудини знаходиться n -частинок, а у другій відповідно $(N-n)$ частинок (не суттєво, яких саме). Іншими словами, ми підраховуємо число вибірок із N частинок по n штук у кожній. Очевидно, що зі всіх можливих перестановок $N!$ треба виключити перестановки частинок і в одній половині (а їх є $n!$), і в другій половині (а їх є $(N-n)!$). Отже, ми одержуємо формулу для числа сполучень:

$$C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (1.101)$$

Врахуємо, що повне число розміщень N частинок по двом половинам становить 2^N . Таким чином, математична імовірність якогось одного узагальненого мікростану (якщо вважати, що всі мікростани рівноймовірні) буде:

$$\rho = \frac{C_N^n}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (1.102)$$

Знайдемо, при якому співвідношенні n і N ця ймовірність є максимальною. Це легко зробити, якщо завдяки великим значенням чисел n і N вважати, що n змінюється неперервно, і похідну від ρ по n можна знаходити звичайним способом. Відповідні обчислення істотно полегшуються, якщо шукати максимум від $\ln \rho$ і скористатись формулою Стірлінга, за якою:

$$\begin{aligned} \max \ln \rho &= \max \ln (C_N^n) = \max [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!] \approx \\ &\approx \max [\ln N! - n \ln n + n - (N-n) \ln (N-n) + N - n]. \end{aligned}$$

Знаходячи відповідну похідну і прирівнюючи її до нуля, отримуємо:

$$\ln \left(\frac{N-n^*}{n^*} \right) \approx 0, \text{ або } \frac{N-n^*}{n^*} \approx 1.$$

Отже, максимальне значення ρ досягає при $n = n^* \approx \frac{N}{2}$.

Можна показати, що крива розподілу густини ймовірностей (рис. 1.29) має вигляд піку, тим вищого і тим вузчого, чим більше чисельне значення фіксованого числа частинок в системі N (для цього зручно обчислити дисперсію функції густини ймовірностей).

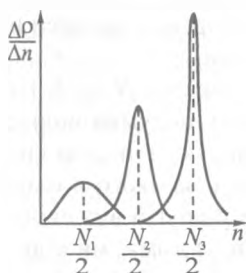


Рис. 1.29. Криві розподілу густини ймовірності реалізації різних (однорідних і неоднорідних) мікростанів при різних значеннях загального числа частинок у великій системі

Якісно оцінити гостроту максимуму можна таким чином. При великих значеннях числа N , коли досить точно виправдовується спрощена формула Стірлінга:

$$\begin{aligned} \max \ln \rho &\approx -N \ln 2 + \ln N! - 2 \ln \left(\frac{N}{2} \right)! \approx \\ &\approx N \ln 2 + N \ln N - N \ln N + N \ln 2 + N = 0. \end{aligned}$$

Звідси випливає, що $\max \rho \leq 1$. При $N \rightarrow \infty$ $\max \rho \rightarrow 1$, а ймовірності інших

узагальнених станів, коли $n \neq \frac{N}{2}$ (навіть

при $n \approx \frac{N}{2}$), майже дорівнюють нулю, і такі стани реалізуються дуже рідко. Але з принципової точки зору є важливим, що їх ймовірність все ж таки є відмінною від нуля!

Приклад 3. Тепер розглянемо найзагальніший випадок. Нехай об'єм подумки розділено на дві не рівні між собою частини, наприклад, у загальному об'ємі V виділено якусь його частина V' . Врахуємо тепер і «зернистість» простору.

Для підрахунку кількості мікростанів, за яких у об'ємі V' знаходиться n частинок, а решта $(N - n)$ – в об'ємі $V - V'$, необхідно чинити так. Спочатку, вважаючи, що взаємообміну частинками між об'ємами V' і $V - V'$ немає, знайдемо для кожного з них число комірок $N_1 = \frac{V'}{d^3}$ і $N_2 = \frac{V - V'}{d^3}$ та підрахуємо за раніше розробленою схемою відповідні кількості мікростанів:

$$\Gamma_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - n)!}, \quad \Gamma_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - (N - n))!}. \quad (1.106a)$$

При реалізації кожного конкретного мікростану в об'ємі V' у решті простору може реалізовуватись будь-який із можливих мікростанів, а при реалізації якогось конкретного мікростану в об'ємі $V - V'$ у виділеному об'ємі V' також може реалізовуватись будь-який

із можливих у ньому мікростанів. Очевидно, що повне число мікростанів у всьому об'ємі при заданих N і n буде дорівнювати добутку (Γ_1, Γ_2).

Тепер врахуємо ту обставину, що в дійсності може відбуватись взаємний обмін частинками між об'ємами V' та $V-V'$. Зрозуміло, що врахування цієї обставини приведе до появи знайомого нам множника (див. формулу 1.101). Тоді маємо:

$$\Gamma = C_N^n \Gamma_1 \Gamma_2 \frac{N_1! N_2!}{(N_1 - n)!(N_2 - (N - n))! n!(N - n)!} \quad (1.1066)$$

Щоб обчислити математичну ймовірність реалізації такого «об'єднаного» мікростану, треба знайдене число розглядуваних однотипних «об'єднаних» мікростанів розділити на повне число мікростанів для всього об'єму, тобто на $\Gamma_0 = \frac{(N_1 + N_2)!}{(N_1 + N_2 - N)!}$. Отже:

$$\rho(V, n) = C_N^n (\Gamma_1 \Gamma_2) / \Gamma. \quad (1.107)$$

У випадку великих чисел, використовуючи формулу Стірлінга, можемо надати цьому виразу більш простого і наочного вигляду:

$$\rho(V, n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n q^{N - n}, \quad (1.108)$$

де $q = \frac{V'}{V}$ і $q = \frac{V - V'}{V}$ – імовірності того, що кожна окремо взята частинка ідеального газу опиниться відповідно чи в об'ємі V' , чи у частині простору $V - V'$. Це – так званий *біноміальний розподіл*. За його допомогою можна більш коректно розв'язувати задачу знаходження $\max P$ при варіації n . Зрозуміло, що ми одержимо вже відомий нам результат – найбільш імовірним виявиться рівномірний розподіл частинок по об'єму.

Зазначимо, що при обчисленні математичних ймовірностей в останніх трьох прикладах ми, як це вимагається в самому означенні математичної імовірності випадкової події з числа рівноймовірних, ділили число появи «бажаних» мікростанів, яке відповідає певному макростанові (зокрема такому, при якому частинки розподілені нерівномірно), на повне число мікростанів, які є можливими при заданих зовнішніх умовах, тобто якими реалізується макрорівноважний стан в ізольованій системі. Ми відмічали, що для мікронеоднорідних станів $(\Gamma/\Gamma_0) \ll 1$. Раніше ж ми прийшли до висновку, що для рівноважних макростанів $S = k \ln \Gamma_0$. Логічно припустити, що і макронерівноважні стани, моделлю яких є,

в тому чи іншому розумінні, мікронеоднорідні стани, також характеризуються ентропією, яка записується аналогічним чином, тобто $S = k \ln \Gamma$. Приблизно саме таким чином узагальнене поняття числа рівноімовірних мікростанів, якими реалізується даний макростан (зокрема і макронерівноважний), називається *термодинамічною імовірністю* та позначається здебільшого літерою $W = \Gamma$.

Чим більшим числом рівноімовірних мікростанів реалізується даний макростан, тобто чим більшими є значення $W = \Gamma$, а отже, і S , тим більшим буде безлад у конкретній ізольованій системі. В цьому розумінні *ентропія виступає як міра безладу в системі*.

У термодинамічних системах поряд з тенденцією до досягнення мінімуму потенціальної частини внутрішньої енергії (нагадаємо, що досягнення мінімуму потенціальної енергії є критерієм встановлення рівноваги в ізольованій механічній системі, в якій діють потенціальні сили і відбуваються дисипативні процеси повної механічної енергії) є ще намагання досягти максимуму ентропії. Боротьба цих протилежних тенденцій і їх взаємне «вирішення» і приводить врешті-решт до певного рівноважного стану при заданих зовнішніх умовах.

Розглянутий статистичний зміст ентропії та статистичне трактування другого закону термодинаміки розшифровує закон зростання ентропії ізольованих систем, як вказівку на напрямок найбільш імовірних процесів, але не виключає повністю події «протилежного напрямку», за яких ентропія зменшується!

У систем, що складаються з великого числа частинок, такі «зворотні події» настільки малоімовірні, що практично ніколи не реалізуються. Якщо ж у великій системі подумки виділити відносно малу підсистему (чи подумки виділити невеликий об'єм, чи слідкувати за певним невеликим числом частинок і т. ін.), то в такій підсистемі флуктуативні процеси зі зменшенням локального значення ентропії будуть більш частими. Зокрема, саме цим пояснюється броунівський рух.

Отже, ми розглянули цілком вірогідну природу «нижньої межі» застосовності термодинаміки, яку можна умовно назвати флуктуативною. Паралельно на тій же основі ми пояснили необоротність самочинних термодинамічних процесів у макроскопічних системах. У своїх міркуваннях ми явно (чи неявно) припускали справедливність законів класичної механіки для описання руху структурних одиниць системи (відступили від цього тільки в тому місці, де штучно ввели «зернистість простору»).

Поряд з цією загальновідомою і нині всіма визнаною точкою зору на природу нижньої межі застосовності термодинаміки існує інша думка, висловлена *Ландау і Лівшицем* про те, що термодинамічна необоротність, можливо, обумовлюється принциповою

необоротністю процесів взаємодії мікрооб'єкта – частинки нашої системи (молекули – квантового об'єкта) з макрооб'єктом, наприклад, зі стінкою посудини як цілого. На їхню думку, цим же пояснюється і природа нижньої межі застосовності термодинаміки. Ми вважаємо, що в дійсності йдеться про дві різні «нижні межі». Загальноприйнята і розглянута нами вище флуктуативна природа нижньої межі обумовлюється числом підсистем (частинок-молекул) у системі, а квантовомеханічна причина – нижню границю в напрямку розмірів (чи краще – мас) підсистем. Звичайно, є ще і обмеження за часом спостереження. Він повинен бути більшим за значення часів релаксації більшості параметрів системи. Отже, у 3-вимірному просторі, де по одній осі координат відкладено число підсистем, по другій – розміри підсистем, а по третій – час спостереження за системою, зона застосовності термодинаміки не повинна занадто близько наближатися до початку координат.

Больцман вважав, що флуктуативний механізм є придатним для пояснення процесів у Всесвіті. Припускаючи, що Всесвіт можна розглядати як ізольовану систему, деякі вчені твердили, що всі процеси в Природі, і зокрема життя, є конкретними проявами закону зростання ентропії. На їхню думку, врешті-решт ентропія Всесвіту досягне свого максимального значення, і скрізь настане рівномірний розподіл речовини. Також у середньому рівномірно розподіляться швидкості молекул, тобто температура в усіх точках Всесвіту стане однаковою. Такий гіпотетичний стан було названо *тепловою смертю Всесвіту*. А оскільки природні сили обумовлюють процеси, які призводять до смерті Всесвіту, то повинна існувати надприродна сила, яка колись утворила неоднорідності, зменшила ентропію і породила життя. *Больцман* же вважав, що ніяких надприродних сил не існує. Просто колись у доступній для нашого спостереження частині Всесвіту утворилась самочинно (а отже, цілком природно) гігантська флуктуація, а зараз вона поступово розсмоктується, і врешті решт вона повністю знівелюється, і всі макропроцеси припиняться. Але в іншій частині Всесвіту і в інший час обов'язково виникне самочинно нова гігантська флуктуація, і все піде по новому колу, що, правда, може дещо іншим чином.

Ця больцманівська точка зору є хибною тим, що переносить природу однієї із нижніх меж застосовності термодинаміки на «верхню межу». Досвід всієї науки свідчить про те, що у кожній галузі науки, звичайно, є межі застосовності, але у кожному конкретному напрямку природа межі своя (дивись попередній приклад з класичною механікою). На сьогодні нам відомо, що для пояснення особливостей поведінки систем дуже великих розмірів – порядку космічних – треба обов'язково враховувати вплив гравітаційних полів. Ці поля не вдається підключити як складову частину до згаданої системи і розглядати так створену нову систему вже як

ізолювану, бо відносно системи будь-яких розмірів завжди знайдуться зовнішні тіла, які своїми силами тяжіння впливатимуть на вже виділену систему.

Невідомі нам і способи екранізації від гравітаційних полів. Зовнішні поля швидко чи повільно змінюються з часом, і тому виділену макросистему не можна розглядати як підсистему за стаціонарних зовнішніх умов. Отже, застосовність термодинаміки з боку великих розмірів обмежується тими масштабами, при яких стають істотними впливи великих змінних гравітаційних полів. Цю ідею ще не розроблено достатньо детально, але із загальних міркувань зрозуміло, що область застосовності термодинаміки повинна бути обмеженою з усіх боків.

§ 17. Теплова теорема Нернста та її головні застосування

Нернст одним із перших поставив питання про вибір кількісної характеристики хімічної спорідненості речовин. Здатність речовин вступати у хімічну реакцію і «ступінь їх заохочення» до цієї події намагалися характеризувати тепловим ефектом реакції, але швидко відмовились від цієї ідеї, бо існують як ендотермічні, так і екзотермічні хімічні реакції. Крім того, на початок цього століття вже стало зрозуміло, що теплота не є функцією стану системи.

Ще *Вант-Гоффа* запропонував для хімічної спорідненості використовувати зміну внутрішньої енергії ΔU . Із виразу

$$dU = \delta Q + (\delta A + \delta A'_{\text{хім}})$$

легко одержати вираз для роботи хімічних сил. Коли реакція відбувається оборотно при сталій температурі і фіксованому об'ємі ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$), із $dU = TdS + PdV + \delta A'_{\text{хім}}$ слідує, що мала кількість роботи хімічних сил $\delta A'_{\text{хім}}$ дорівнює:

$$\delta A'_{\text{хім}} = dU - TdS = d(U - TS) = dF.$$

Скінченний приріст вільної енергії при вказаних вище зовнішніх умовах із врахуванням виразу $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ можна записати як

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + T\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$$

звідки

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S = \Delta F - T\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (1.109)$$

Визначаючи ΔU для одного і того ж процесу (хімічної реакції) при різних температурах, Нернст помітив, що доданок $T\Delta S = -T\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ при зниженні температури зменшується швидше, ніж це мало бути за лінійним законом. Отже, була підстава твердити, що

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = -\lim_{T \rightarrow 0} \Delta\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 0, \quad (1.110)$$

і Нернст у 1912 р. сформулював положення, яке в літературі дістало не зовсім точну назву *теплової теореми Нернста*. В дійсності це не теорема, а аксіома, що була сформульована на основі узагальнення дослідних даних. За Нернстом вона формулюється так: *при абсолютному нулі температур всі процеси протікають при незмінній ентропії*.

Зокрема, зрозуміло, що «нульова ізотерма» мусить збігатись із «нульовою адіабатою».

Пізніше Планк на основі квантової статистики, за якою рівноважним станам будь-якої системи при абсолютному нулі відповідає термодинамічна ймовірність, рівна одиниці, переформулював теорему Нернста так: *при абсолютному нулі температур ($T = 0$) рівноважні стани будь-якої системи мають ентропію, рівну нулеві ($S = 0$)*.

Тут слід зробити декілька як практично необхідних, так і теоретично важливих зауважень. Перш за все треба зазначити, що при температурах, близьких до абсолютного нуля, досліди реально проводили з конденсованими тілами. Саме для них спочатку і була сформульована теорема Нернста. Легко показати, що ідеальний газ не підкоряється теоремі Нернста. Дійсно, з відомого виразу (1.99) для зміни ентропії ідеального газу видно, що, наприклад, при ізохорному процесі ($\ln(V_2/V_1) = 0$) прямування кінцевої температури процесу до нуля ($T_2 \rightarrow 0$) приводить до $S_2 - S_1 = -\infty$. У зв'язку з цим Нернст спочатку просто постулював, що в реальних газах при зниженні температури і прямуванні її до абсолютного нуля відбувається процес, який він назвав *виродженням* і який мусить забезпечувати застосовність його теореми і до газів. Тільки через два десятки років квантова статистика підтвердила справедливості цього припущення.

Далі слід підкреслити, що теорема Нернста (в будь-якому із формулювань, чи то у нернстовському, чи то у планківському) є придатною для опису тільки рівноважних станів системи. При наближенні до абсолютного нуля легко утворюються стани «загально-

ваної рівноваги» – перівноважні стани з великим часом релаксації τ , теоретично з $\tau \rightarrow \infty$. У таких станів термодинамічна ймовірність $W > 1$ і відповідно $S > 0$. Тобто до таких станів теорему *Нернста* застосовувати не можна. Теорема *Нернста* не може бути застосована і до метастабільних станів, якщо вони виникають при $T \rightarrow 0$.

Із застосувань теореми *Нернста* ми розглянемо лише три моменти.

По-перше, важливо зазначити, що на основі планківського формулювання теореми *Нернста* ми одержуємо принципову можливість обчислювати не просто зміну ентропії, а розраховувати її абсолютне значення для будь-якого стану системи. Якщо нас цікавить якийсь рівноважний стан «а» при $T \neq 0$ (рис. 1.30) системи, для якої нам є відомою нульова ізотерма – адіабата, де $S = 0$, то здійснюючи від відповідної точки цієї кривої зручний для обчислення процес (наприклад, оборотний ізохорний, чи оборотний ізобарний), для якого є відомою температурна залежність теплоємності, ми знайдемо:

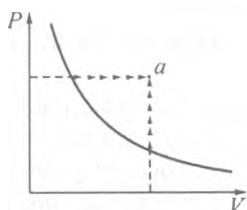


Рис. 1.30. Графічне зображення уявних макропроцесів для обчислення абсолютних значень ентропії системи, що знаходиться у якомусь певному стані а

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad (1.111a)$$

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT. \quad (1.111b)$$

До речі, із записаних формул і того факту, що ентропія звичайних рівноважних станів (станів з $T \neq 0$) має не нульове та обмежене значення, випливає, що при $T \rightarrow 0$ обов'язково і $C \rightarrow 0$. Інакше підінтегральні функції C/T розходились би на нижній межі інтегрування, і відповідні інтеграли не існували б. Цей висновок із теореми *Нернста* підтверджується і наявними експериментальними даними, і мікроскопічною теорією теплоємності з урахуванням квантових законів.

По-друге, із теореми *Нернста* легко зробити висновки щодо поведінки ізобарного коефіцієнта теплового розширення та ізохорного коефіцієнта зміни тиску при зміні температури в області $T \rightarrow 0$. Дійсно, використовуючи формулу *Максвелла*

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T, \text{ можемо знайти:}$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T,$$

А оскільки при $T = \text{const}$, $S = 0 = \text{const}$, тобто не залежить від тиску, то, очевидно, що $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T=0} = 0$. Отже, зрозуміло, що при $T \rightarrow 0$ і значення $\alpha_p \rightarrow 0$. Аналогічно знаходимо із іншої формули Максвелла: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0$.

Для одержання третього важливого результату ми спочатку спробуємо розглянути оборотну холодильну машину, яка працює за циклом Карно і у якій температура холодильника $T_x \rightarrow 0$. Спочатку, звичайно, $T_x \neq 0$ і цикл Карно в координатах T, S має вигляд прямокутника (рис. 1.31). За визначенням ентропії для оборотного циклу:

$$\Delta S_{\text{цк}} = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} + \Delta S_{IV} = \Delta S_I + \Delta S_{III} = 0. \quad (1.112)$$

При зниженні температури холодильника і прямуванні її до абсолютного нуля за теоремою Нернста значення величини ΔS_{III} прямує до 0, що не можна навіть відобразити на рис. 1.31 і що суперечить рівнянню (1.112). Це протиріччя приймають за доказ того, що ніяким кінцевим числом циклів не можливо досягти абсолютного нуля температур.

Виявляється, що положення про принципovu недосяжність абсолютного нуля температур є більш загальним, ніж теорема Нернста, навіть у планківському формулюванні. От саме це твердження і носить назву *третього закону термодинаміки*.

Сучасні методи одержання дуже низьких температур (деякі із них ми розглянемо пізніше) дають змогу досягати температур, які всього на декілька мільйонних доль Кельвіна відрізняються від абсолютного нуля. Це досить складні експериментальні установки. Але складність роботи в цій галузі полягає ще й у тому, що для вимірювання таких низьких температур необхідно розробляти свої специфічні методи і передбачати для них спеціальне метрологічне забезпечення.

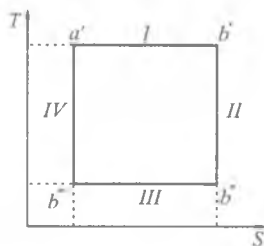


Рис. 1.31. Цикл Карно у координатах температура T , ентропія S

§ 18. Поведінка ентропії неізолюваних та відкритих систем

На закінчення розгляду основ термодинаміки ми стисло зупинимось на дуже важливому питанні, яке фактично є сфор-

мульованим у заголовку параграфа. Почнемо з найпростішого і добре нам відомого прикладу – розгляду поведінки ентропії одного моля ідеального газу при оборотних процесах. Для цього випадку ми вивели формулу (1.99). Із неї безпосередньо видно, що в неізолюваних системах, залежно від напрямку здійснюваного системою процесу, *ентропія* може як збільшуватись, так і зменшуватись. Зокрема, ізотермічне оборотне стиснення системи приводить до $S_2 - S_1 = R \ln(V_1/V_2) < 0$, тобто до зменшення *ентропії*.

Більш широко можна варіювати ентропію, здійснюючи з системою необоротні процеси. Необоротність, як правило, є пов'язаною з наявністю якихось *дисипативних процесів*, при яких енергія упорядкованих рухів переходить у енергію хаотичного руху. При цьому ентропія, звичайно, зростає. У таких випадках кажуть про виробництво ентропії у системі. При об'єднанні двох

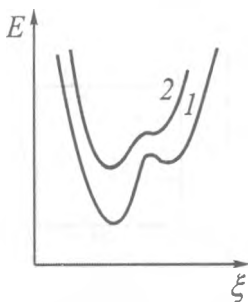


Рис. 1.32. Графіки залежності потенціальної частини внутрішньої енергії E від деякого внутрішнього параметра ξ за різних зовнішніх умов. У випадку 1 зовнішні умови забезпечують існування двох мінімумів E . Поступова зміна зовнішніх умов може призвести до ситуації 2, коли локальний мінімум зникає

систем з різною питомою *ентропією* (зокрема систем з різною температурою, з різною концентрацією сумішей), крім виробництва *ентропії*, є можливими явища перетікання ентропії від однієї частини системи до іншої.

Особливо цікаво поводить себе ентропія відкритих систем, які є далекими від рівноваги або які знаходяться в стані нестійкої рівноваги чи в стаціонарних нерівноважних станах. У таких системах навіть незначні зміни зовнішніх умов можуть викликати істотні зміни стану системи. Поблизу границь стійкої неповної рівноваги, яким відповідає незначний по глибині і розлогий локальний мінімум енергії (рис. 1.32, крива 1), у системі виникають значні флуктуації внутрішнього параметра ξ . Ці флуктуації виявляються певною мірою взаємно узгодженими та скорельованими у просторі і часі. Відповідне узгодження кооперативного поведіння є характерним для багатьох конкретних фізичних, хімічних, біологічних і навіть суспільних систем. У результаті такого самоузгодження у поведінці підсистем виникає нове упорядкування – із хаосу виникають певні структури. Легко зрозуміти, що розлогий мінімум енергії вже, як правило, не вдається апроксимувати навіть у найближчому його околі простою симетричною параболою, а отже, узагальнені сили, які виникають у системі при відхиленнях від такого локального мінімуму, вже не

будуть лінійними. У зв'язку з цим утворюються нові можливості саморегуляції у таких системах, бо виникають нового типу зворотні зв'язки. З'являються можливості самоорганізації таких систем, нові елементи порядку, і відповідно зменшується ентропія.

Теорія станів систем, далеких від повної рівноваги, виникла в результаті синтезу трьох, на перший погляд зовсім різних розділів окремих галузей науки. Вагомий внесок у цю нову науку дали результати досліджень необоротних процесів. Крім того, як вже було сказано вище, істотну роль відіграли результати з вивчення відкритих систем. Було доведено, що необхідним елементом виникнення самоорганізації у системі є процес дисипації енергії. Звичайно, процес самоорганізації включає багато об'єктів, і його протікання залежить від їх сукупної дії. Саме завдяки цьому *Г. Хаккен* і назвав цю галузь науки *синергетикою* (від грецького «синергетикос» – сукупний, узгоджено діючий).

Математичний апарат синергетики запозичено в першу чергу із методів розв'язку нелінійних диференціальних рівнянь, який одержав назву теорії катастроф. Не вдаючись до математичних деталей цієї теорії, її суть легко можемо зрозуміти за допомогою рис. 1.32. Якщо за рахунок поступової зміни зовнішніх умов крива залежності потенціальної частини внутрішньої енергії системи від якогось внутрішнього параметра деформується так, що локальний мінімум E зникає, то, очевидно, при цьому повністю втрачається навіть часткова стабільність системи при відповідному значенні внутрішнього параметра. Система тепер уже обов'язково «скочується» у мінімум $\text{minimum } E$. Цей процес відбувається катастрофічно (неминуче) з утворенням нових структур внутрішньої будови і, як правило, зі зменшенням *ентропії*.

Хотілося б ще звернути увагу на зв'язок ентропії з інформацією про внутрішню будову системи. Очевидно, що чим більшим числом мікростанів реалізується даний макростан, тим більшу інформацію необхідно мати для опису системи на мікрорівні. Відповідно до формули *Больцмана* $S = k \ln W$ ентропія такої системи буде більшою. Образно кажуть, що чим більшою є термодинамічна ймовірність, тим більше хаосу є в системі, а щоб детально його описати потрібний більший об'єм інформації, ніж для описання упорядкованих систем. Звідси і походить вислів, що *ентропія є мірою хаосу у системі*.

В теорії інформації величину інформації прийнято характеризувати двоїчним логарифмом:

$$I = \log_2 W. \quad (1.113)$$

Одиниці інформації відповідає значення результату при ймовірності його 1/2. Ця одиниця інформації має назву «біт».

Таким чином, визначення інформації і ентропії збігається з точністю до знаку.

Ентропія є мірою інформативності описання системи.

§ 19. Задачі сучасної термодинаміки

У ХХ столітті створення фундаменту класичної термодинаміки була фактично закінчено. Значний внесок у впорядкування аксіоматики термодинаміки вніс *Каратеодорі*. Але не можна сказати, що термодинаміка стала цілком завершеною галуззю знань. Залишилось чимало конкретних задач, які можуть розв'язуватись термодинамічними методами. Зараз не йдеться про нові напрями термодинамічної науки, як, наприклад, про *лінійну* і *нелінійну* термодинаміку незворотних процесів. Цю проблематику ми спробуємо висвітлити в кінці четвертого розділу. Тут також ми не будемо торкатись нових задач, пов'язаних з флуктуаціями (див. кінець третього розділу).

На наш погляд, серед проблем сучасної термодинаміки слід виділити, в першу чергу, такі чотири.

По-перше, слід розвинути термодинаміку істотно неоднорідних систем, які знаходяться в сильних зовнішніх полях. На сьогодні фактично розроблено тільки окремі питання поведінки систем у відносно слабких гравітаційних полях і полях відцентрових сил. На практиці ж і в науковій діяльності вже трапляються ситуації, коли зовнішнє поле не можна вважати слабким. Зокрема, з такою ситуацією дослідник має справу, коли веде спостереження за речовиною поблизу її критичного стану. Про деякі деталі цього питання буде сказано пізніше, коли вже будуть розглянуті критичний стан речовини і особлива зміна властивостей речовини при підході до цього стану.

По-друге, необхідно вказати на окремий напрям розвитку термодинамічної науки – термодинаміку фазових перетворень. На особливу увагу заслуговує термодинаміка так званих неперервних фазових перетворень, або, що те ж саме, фазових перетворень другого роду. До середини ХХ століття у термодинамічних теоріях фазових перетворень постулювалась (і це вважалось самоочевидним) аналітична залежність термодинамічних функцій від параметра порядку. В 50-ті роки ХХ століття вперше було висловлено думку, що відповідні залежності не є аналітичними, а описуються однорідними функціями з нецілочисленими степенями. Було побудовано перші (або краще сказати «нульові») наближення таких теорій, а далі розпочалися спроби побудови наступних наближень теорії. Ця проблематика ще далеко не вичерпана, і на сьогодні існує цілий ряд задач, які можна намагатися розв'язувати термодинамічними методами.

Обидва вище вказані напрями розвитку сучасної термодинаміки є тісно пов'язаними з третім напрямом – термодинамікою систем малих розмірів. Справа в тому, що і при критичних явищах, і при фазових перетвореннях другого роду в речовині розвиваються істотні флуктуації і виникають специфічні неоднорідності. В 40-х роках ХХ століття академік *Ребіндер* висловив думку, що такі стани речовини можна розглядати як дисперсні системи. В будь-якій же дисперсній системі диспергована речовина (чи диспергована фаза) є розподіленою невеликими порціями. У кожній такої «краплинки» її геометричні розміри вже співвимірні з характерними відстанями дії міжмолекулярних сил, і це накладає свою специфіку на поведінку дисперсних систем взагалі. Тут часто втрачається поняття про різку границю поділу між різними фазами – виникає так звана фрактальна структура. Але фізика фракталів не належить до проблем класичної термодинаміки, її скоріше слід відносити до статистичної фізики чи до комп'ютерного моделювання.

На окрему увагу заслуговують питання поведінки неізольованих відкритих систем. Зокрема, до таких систем належать і живі об'єкти. Під впливом оточуючого середовища і, в першу чергу, за рахунок припливу енергії від оточуючого середовища до таких систем у них виникають процеси, що знижують ентропію. В таких ситуаціях у системі плавно чи стрибкоподібно може здійснюватись перехід від менш упорядкованого стану до більш упорядкованого. Коли ж система не лише неізольована, а ще і незамкнута, то між нею і оточуючим середовищем виникає обмін речовинами, а це вже є однією з характерних ознак живих істот. Розвитком цих питань і вирішенням відповідних проблем займається синергетика.

Розділ другий

ЕЛЕМЕНТАРНА МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ГАЗІВ

§ 1. Теоретичний шлях встановлення рівняння рівноважного стану розрідженого газу. Модель ідеального газу

Побудова «мікроскопічної» теорії (принаймні у класичній фізиці) починається з вибору фізичної моделі та математичного апарату. Для того, щоб обґрунтувати основні положення моделі ідеального газу, проаналізуємо такі експериментальні факти.

Перш за все нагадаємо, що для переважної більшості реальних газів густина газу за нормальних умов приблизно в тисячу разів менша за густину співіснуючої з ним рідини, а стисливість газу та значно більша за стисливість рідини. Оскільки здебільшого одна і та ж речовина і в рідкому, і в газоподібному агрегатних станах складається з одних і тих же самих структурних одиниць (молекул), ми можемо порівняти кількість молекул в одиниці об'єму в цих двох станах і оцінити зміну віддалей між центрами молекул при переході речовини із газоподібного до рідкого стану.

Зазначимо, що існують речовини, у яких в різних агрегатних станах структурними одиницями можуть бути різні часточки. Це стосується, наприклад, речовин з іонним чи металевим зв'язками, про що більш детально йтиметься нижче.

Порівняємо число молекул газу H_2O в одиниці об'єму при нормальних умовах з числом молекул H_2O у рідкому стані також при нормальних умовах. Число молекул газу в одиниці об'єму – *число Лошмідта* N_L – визначають як результат ділення *числа Авогадро* ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$) на об'єм, який займає один моль газу при нормальних умовах ($V_0 = 22,4 \text{ л моль}^{-1} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$):

$$N_L = \frac{N_A}{V_0} = (6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) / (22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}) \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. \quad (2.1a)$$

Знайдемо число n частинок (молекул H_2O) в одиниці об'єму води в рідкому стані. Для цього поділимо густину води $\rho \approx 1000 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ г/см}^3$ на масу $m_{\text{мол}}$ однієї молекули H_2O :

$$n = \frac{\rho}{m_{\text{мол}}} = \frac{\rho}{\mu / N_A} = \frac{\rho N_A}{\mu} = \frac{1 \cdot \text{г см}^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{18 \text{ г моль}^{-1}} \approx 3,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \approx 3,3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}. \quad (2.16)$$

Порівнюючи (2.1a) і (2.16) ми бачимо, що в одиниці об'єму H_2O в рідкому стані знаходиться приблизно в тисячу разів більше частинок, ніж у газовому стані H_2O .

Якщо припустити, що в рідині молекули розташовуються практично впритул одна до одної, то використовуючи (2.16) можна оцінити характерні розміри молекул (об'єм $v_{\text{мол}}$ і діаметр $d_{\text{мол}}$) таким чином:

$$v_{\text{мол}} = \frac{1}{n} = \frac{1}{3,3 \cdot 10^{22}} \text{ см}^3 \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3,$$

$$d_{\text{мол}} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} v_{\text{мол}}} \approx 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3,9 \text{ \AA}. \quad (2.2)$$

До речі, саме таким способом за допомогою експериментально визначеного числа *Авогадро* та знайдених дослідним шляхом мас молекул було вперше в історії науки оцінено розмір структурних одиниць більшості речовин і введено позасистемну одиницю довжини «ангстрем», що дорівнює $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$.

Проведена зі вказаними припущеннями оцінка значення діаметра молекули H_2O також характеризує відстань між центрами цих

молекул у рідині. В газовому стані ж на кожную молекулу в середньому припадає об'єм у тисячу разів більший:

$$v = \frac{V}{N_{\text{л}}} = \frac{V}{2,7 \cdot 10^{25}} \text{ м}^3 \approx 3,7 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 = 3,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3.$$

Ребро куба відповідного об'єму становить

$$a = \sqrt[3]{37 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 30 \text{ \AA}.$$

Цим же числом характеризується і середня віддаль між центрами інерції молекул у газі. Ця віддаль приблизно в десять разів більша, ніж в рідинах, і відповідає десяткам ангстрем.

Одержані оціночні результати разом з експериментальним фактом про істотно більшу стисливість газу, порівняно з рідинами, наводять на думку про те, що молекули в газах в середньому дуже слабо взаємодіють між собою. В першому наближенні міжмолекулярною взаємодією в газах можна знехтувати.

Тоді виникає питання про природу сил тиску, які створює газ на стінки посудини. Відповідну гіпотезу висловив ще у 1773 р. петербурзький академік *Бернуллі*. Розвиваючи ідеї *Ломоносова* про те, що ступінь нагрітості тіл обумовлюється інтенсивністю руху його складових частинок, Бернуллі прийшов до висновку про *поступальний тип руху молекул газу* і припустив, що механізм сил тиску газу полягає в дуже частих ударах рухомих молекул об стінки посудини. Беручи до уваги *закон Паскаля*, за яким сили тиску газу, віднесені до одиниці площі, у всіх напрямках однакові за величиною, було зроблено припущення про рівноймовірність всіх напрямків поступального руху молекул газу, тобто про *хаотичний характер* їх руху.

Поступово вимальовується модель ідеального газу. Але для проведення будь-яких обчислень її необхідно конкретизувати в деяких деталях. Перш за все робиться припущення про те, що рух кожної окремої молекули газу можна описати законами класичної механіки. Далі, абстрагуючись від деталей взаємодії кожної окремої молекули газу з молекулами стінки посудини під час їх співудару, припускається, що в першому наближенні цю взаємодію можна описати як абсолютно пружний удар газової молекули об абсолютно гладку поверхню. Таким чином, у *моделі ідеального газу* припускається таке:

1) молекули газу – це матеріальні точки, тобто абстрактні тіла, що мають масу, але не мають розмірів. Нехтування розмірами молекул обумовлюється малою ймовірністю взаємних зіткнень молекул газу;

- 2) рух молекул описується законами класичної механіки;
- 3) удари молекул газу об стінки посудини мають характер пружного удару;
- 4) у зв'язку з експериментально встановленим законом *Шарля* про зростання тиску з температурою постулюється, що середня швидкість руху молекул зростає зі збільшенням температури газу;
- 5) тип руху молекул – поступальний, а характер руху – хаотичний.

Застосуємо сформульовану модель ідеального газу для математичного описання його основних фізичних властивостей.

§ 2. Одержання основних рівнянь молекулярно-кінетичної теорії газів

Розглянемо теоретичний шлях одержання виразу для тиску P ідеального газу. Для описання усереднених властивостей систем, які складаються з великого числа частинок, слід застосовувати апарат теорії імовірностей. Строгий вивід формули для тиску проводиться в курсі статистичної фізики, а в цьому параграфі ми розглянемо дещо спрощений варіант виводу.

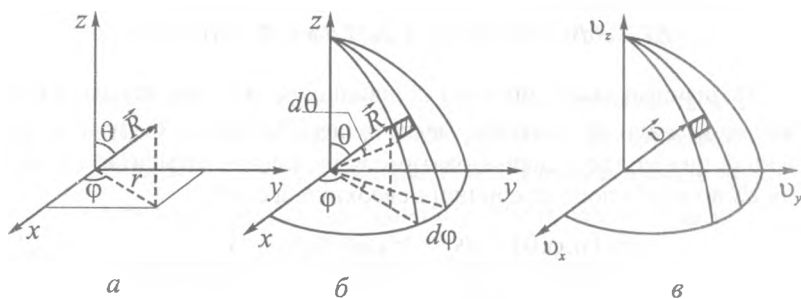


Рис. 2.1. Введення сферичної системи координат $\vec{R}$, φ , θ з використанням у ролі опорної системи x , y , z (а, б) та аналогічна операція у просторі швидкостей (в)

Хай в об'ємі V міститься N молекул, що не взаємодіють між собою і хаотично рухаються із різними швидкостями. Обчислимо частку молекул, які рухаються у певному напрямку. Для визначення цієї частки молекул зручно перейти від прямокутної системи координат до сферичної (рис. 2.1а), в якій положення точки в просторі задається трійкою чисел: відстанню $|\vec{R}|$ від початку координат, кутом θ між напрямком на дану точку (який задається вектором $\vec{R}$) і віссю z опорної декартової системи, та кутом φ між проекцією r вектора $\vec{R}$ на координатну площину xOy і віссю x . Сфери-

чні координати можна використовувати як у звичайному просторі (рис. 2.1б), так і у просторі швидкостей (рис. 2.1в), коли по осях x , y та z відкладаються компоненти швидкостей v_x , v_y , v_z . Тоді у сферичній системі координат величина швидкості задається її модулем $|\vec{v}|$, а її напрямок – кутами θ і φ . Нас буде цікавити частка молекул, вектори швидкості яких знаходяться в нескінченно малому тілесному куті, який побудовано в просторі навколо вектора $\vec{v}$.

На перших етапах обчислень виберемо із всіх молекул N , що хаотично рухаються з різними швидкостями в об'ємі V , підгрупу молекул, які мають приблизно однакові значення абсолютної величини швидкості (тобто у яких значення модуля $v = |\vec{v}|$ знаходиться в межах від v до $(v + dv)$). Нехай таких молекул буде $dN(v)$. Подумки зберемо їх у початок координат і, образно кажучи, «випустимо їх» в якийсь початковий момент часу $t = 0$, давши їм можливість рухатись у властивих їм напрямках. Очевидно, що через деякий час вони внаслідок припущення про рівномірність всіх напрямків руху рівномірно вкриють деяку уявну сферичну поверхню площею $S = 4\pi R^2$, де $R = |v|t$. Елементарна площа dS цієї поверхні дорівнюватиме:

$$dS = R d\theta \cdot r d\varphi = R d\theta (R \sin \theta) d\varphi = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Позначимо число молекул із швидкостями $\vec{v}$, які лежать в нескінченно малому тілесному куті, через $dN(v, \varphi, \theta)$. Зрозуміло, що частка цих молекул дорівнюватиме відношенню елементарної площі dS до всієї площі сферичної поверхні S , а саме:

$$\frac{dN(v, \varphi, \theta)}{dN(v)} = \frac{dS}{S} = \frac{R^2 \sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi R^2} = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.3)$$

Очевидно, що аналогічне співвідношення можна записати для числа молекул в одиниці об'єму газу:

$$\frac{dn(v, \varphi, \theta)}{dn(v)} = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.4)$$

Одержану формулу можна трактувати також і як вираз для імовірності того, що навмання взята молекула буде мати заданий напрямок швидкості у вище вказаному розумінні. Цю формулу можна використати для цілого ряду обчислень.

Обчислимо, наприклад, кількість молекул газу, які удараються за одиницю часу об одиницю поверхні посудини. Виберемо осі координат так, щоб вісь z декартової системи була перпендикуляр-

ною до поверхні стінки посудини. Побудуємо на площадці ΔS як на основі косий циліндр, твірна якого є паралельною вектору $\vec{v}$, а її довжина рівною $L = v\Delta t$ (рис. 2.2). Будь-яка молекула, розташована всередині цього циліндра, яка має швидкість $\vec{v}$, встигне за час Δt долетіти до площадки ΔS і вдаритися об неї. Тому число ударів за час Δt буде рівним числу молекул всередині обраного циліндра – $dN^*(v, \varphi, \theta)$. Ця величина рівна добуткові об'єму циліндра на число молекул зі швидкістю $\vec{v}$ в одиниці об'єму.

Об'єм циліндра є рівним $V_{\text{ц}} = \Delta S \cdot L \cdot \cos \theta = \Delta S \cdot v\Delta t \cdot \cos \theta$.

Якщо тепер покласти $\Delta S = 1$, $\Delta t = 1$ і використати формулу (2.4), то знайдемо число молекул зі швидкістю $|\vec{v}|$, які летять у напрямку θ , φ і ударяються об одиницю поверхні посудини за одиницю часу

$$dN^*(v, \theta, \varphi) = V_{\text{ц}} dn(v, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} v dn(v) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.5)$$

Врахуємо тепер, що на площадку ΔS молекули можуть летіти з різних напрямків. Проінтегруємо вираз (2.5) по кутах і отримаємо $dN^*(v)$, тобто кількість молекул з абсолютним значенням швидкості $|\vec{v}|$, які ударяються об одиницю поверхні посудини за одиницю часу:

$$\begin{aligned} dN^*(v) &= \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} dN^*(v, \theta, \varphi) = \frac{v dn(v)}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{v dn(v)}{4\pi} 2\pi \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta d(-\cos \theta) = \frac{v dn(v)}{2} \left(-\frac{\cos^2 \theta}{2} \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} \right) = \frac{v dn(v)}{4}. \end{aligned}$$

Повне число частинок, що ударяються об одиницю площі поверхні за одиницю часу можна знайти, проінтегрувавши по швидкостях:

$$N^* = \int_0^{\infty} dN^*(v) = \int_0^{\infty} \frac{v}{4} \frac{dn(v)}{n} n = \frac{n}{4} \int_0^{\infty} v \frac{dn(v)}{n} = \frac{n}{4} \langle v \rangle, \quad (2.6)$$

де $\langle v \rangle$ – це середня швидкість, яка, за означенням, дорівнює:

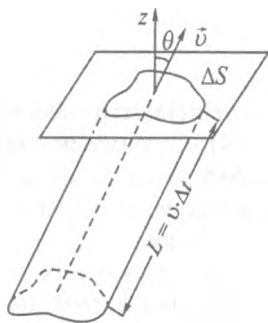


Рис. 2.2. Схема, що лежить в основі обчислення кількості молекул газу, які ударяються за одиницю часу об одиницю площі стінки посудини. Ця ж схема використовується і при обчисленні тиску

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \frac{dn(v)}{n} \quad (2.7)$$

Проілюструвавши цим прикладом, як застосовується формула (2.4), і отримавши важливий результат (формулу 2.6), ми можемо перейти до розв'язання головного нашого завдання – одержання *формули молекулярно-кінетичної теорії* для тиску.

Згідно з одним із припущень, зроблених при формулюванні моделі ідеального газу, сила тиску створюється сукупністю пружних ударів молекул газу об абсолютно гладку стінку посудини. При пружному ударі змінюється тільки z -ва компонента швидкості $|\vec{v}_z| = v \cos \theta$ (рис. 2.3). Тому зміна кількості руху однієї молекули при пружному ударі об стінку за модулем дорівнюватиме

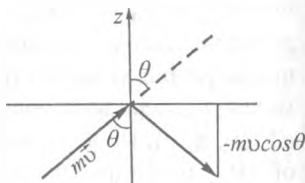


Рис. 2.3. Взаємна орієнтація векторів імпульсів газової молекули $m\vec{v}$ до і після пружного удару об стінку посудини

$$|-mv \cos \theta - (mv \cos \theta)| = 2mv \cos \theta,$$

а загальна зміна кількості руху числа молекул $dN^*(v, \theta, \varphi)$, які летять у певному напрямку з певним значенням v (див. формулу (2.5)) і ударяються об одиницю площі стінки за одиницю часу, дорівнюватиме $d(mv)^*$:

$$d(mv)^* = 2mv \cos \theta dN^*(v, \theta, \varphi) = \frac{mv^2 dn(v)}{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.8)$$

Проінтегруємо спочатку цей вираз за всіма напрямками і одержимо:

$$d(mv) = \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} d(mv)^* = \frac{mv^2 dn(v)}{2\pi} 2\pi \left(-\frac{\cos^3 \theta}{3} \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} \right) = \frac{mv^2}{3} dn(v).$$

Тепер проінтегруємо одержаний результат за всіма можливими значеннями швидкостей. Тоді:

$$P = \int_0^{\infty} d(mv) = \frac{m}{3} \int_0^{\infty} v^2 \frac{dn(v)}{n} n = \frac{nm \langle v^2 \rangle}{3}, \quad (2.9)$$

де, за означенням, фігурує середня квадратична швидкість:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \frac{dn(v)}{n} \quad (2.10)$$

Легко зрозуміти, що переданий у напрямку осі z одиниці площі стінки за одиницю часу сумарний імпульс дорівнює тиску газу, бо

$$\text{тиск} - \text{це: } P = \frac{F}{\Delta S} = \frac{1}{\Delta S} \frac{\sum (mv)_i}{\Delta t}.$$

Отже:

$$P = \frac{nm\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2}{3}n \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3}n\langle \epsilon_k \rangle, \quad (2.11)$$

де $\langle \epsilon_k \rangle$ – середня кінетична енергія однієї молекули.

Одержана формула і є *основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії для тиску*. Для зіставлення її із дослідом зручно

зробити для кількості молекул в одиниці об'єму заміну: $n = \frac{N_A}{V}$.

Тоді, порівнюючи одержане рівняння $PV = \frac{2}{3}N_A\langle \epsilon_k \rangle$ з експериме-

нтально знайденим $PV = RT$, приходимо до висновку, що для обґрунтування закону *Бойля–Маріотта* нам необхідно вважати, що коли $T = \text{const}$, то і $\langle \epsilon_k \rangle = \text{const}$.

Для пояснення законів *Шарля* і *Гей-Люссака* треба постулюва-

ти рівність $\frac{2}{3}N_A\langle \epsilon_k \rangle = RT$, або $\frac{2}{3}N_A\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = RT$.

Звідси

$$\langle \epsilon_k \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT. \quad (2.12)$$

Ми одержали *основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії для енергії*. На його основі базується *трактування абсолютної термодинамічної температури T як міри середньої кінетичної енергії поступального хаотичного руху молекул ідеального газу*. Вже на цьому етапі починає вимальовуватись статистичний зміст температури. Це є усереднена за великим числом часточок (молекул) характеристика всього ансамблю. Строго кажучи, ми не можемо говорити про температуру якоїсь частини молекул, тим більше про температуру однієї молекули.

Зазначимо, що, оскільки в нашій моделі структурні одиниці системи (молекули ідеального газу) не взаємодіють між собою, вся

його внутрішня енергія U вичерпується кінетичною енергією поступального хаотичного руху молекул. Отже, для одного моля ідеального газу маємо:

$$U = \sum \epsilon_k = N_A \langle \epsilon_k \rangle = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT. \quad (2.13)$$

Модель ідеального газу дала нам можливість у результаті обчислень, проведених на її основі, не тільки підтвердити те, що внутрішня енергія U такої системи є функцією лише температури, а і одержати конкретну формулу для цієї важливої характеристики. Із формули (2.13) безпосередньо випливають вирази для теплоємності:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = \text{const}, \quad (2.14a)$$

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = \text{const}. \quad (2.14b)$$

Чисельне значення *сталої Больцмана* можна визначити, використовуючи незалежні виміри газової сталої і числа *Авогадро*. Дійсно,

$$k = R / N_A = (8,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}) / (6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}) \approx \\ \approx 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (2.15)$$

Використовуючи формули (2.11) і (2.12), легко одержати вираз для тиску:

$$P = nkT, \quad (2.16)$$

із якого випливає, що тиск ідеального газу не залежить від природи молекул і навіть від їхньої маси. Тому якщо газ складається із молекул декількох сортів, то:

$$P = nkT = (n_1 + n_2 + \dots + n_l)kT = n_1 kT + n_2 kT + \dots + n_l kT = \\ = P_1 + P_2 + \dots + P_l = \sum_{i=1}^l P_i, \quad (2.17)$$

де l – кількість сортів молекул.

Це є відомий експериментально встановлений *закон Дальтона*, який свідчить про те, що у випадку розріджених газів загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків компонентів суміші.

Із основного рівняння газокінетичної теорії для енергії випливає, що середня квадратична швидкість молекул дорівнює:

$$v_{\text{сер.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (2.18)$$

Знайдемо числове значення середньоквадратичної швидкості для молекул водню H_2 за нормальних умов ($T \approx 300\text{K}$):

$$v_{\text{сер.кв.}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,3 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}}} \text{ м/с} \approx 2000 \text{ м/с}.$$

Із формули (2.18) безпосередньо впливає співвідношення між середніми квадратичними швидкостями молекул із різними масами:

$$\left(\frac{v_{\text{сер.кв. "a"}}}{v_{\text{сер.кв. "b"}}} \right) = \sqrt{\frac{m_b}{m_a}}. \quad (2.19)$$

Зрозуміло, що більш масивні молекули ідеального газу рухаються більш повільно.

Всі наведені обчислення свідчать про те, що з моделі ідеального газу випливають співвідношення, які збігаються з дослідними результатами по поведінці реальних газів, що, правда, тільки при порівняно великих розрідженнях. Отже, слід чекати, що використана при обчисленнях модель адекватно відображає внутрішню будову реального газу за відповідних умов.

Недоліком використаної моделі, в якій молекули вважаються матеріальними точками і будь-яка взаємодія між ними відсутня, є те, що в ній немає механізму, який би породжував молекулярний хаос. Наявність *молекулярного хаосу* доводиться постулювати – вводити як окремий пункт при формулюванні моделі. Достатньо було б припустити наявність будь-якої взаємодії між частинками, і це одразу забезпечило б механізм породження хаосу, але, як ми побачимо пізніше при розгляді реальних газів, це дещо змінило б основне рівняння для тиску. Крім того, в цій моделі відсутній механізм теплопередачі між стінками посудини і газом (завдяки припущенню про пружний удар молекул об стінку). Незважаючи на всі недоліки, ця досить абстрактна модель пояснює нам поведінку ряду рівноважних властивостей газу.

§ 3. Експериментальне визначення швидкостей газових молекул.

Досліди з молекулярними пучками

У 1911 р. уперше експериментально було підтверджено гіпотезу про поступальний тип руху газових молекул. У добре відкачаному скляному балоні було розміщено ряд діафрагм –

екранів з отворами (рис. 2.4). В одному кінці балону знаходився легкоплавкий метал – натрій. При нагріванні цього кінця балону натрій розплавлявся, і над поверхнею рідкого натрію підвищувався тиск його насиченої пари. Деякі з часточок газу (в даному випадку це були атоми натрію), рухаючись в напрямку отворів у екранах, проходили крізь них і утворювали осад на холодній стінці в протилежній частині балону. Форма утворюваної таким чином «тіні» відтворювала форму отворів у екранах, чим і підтверджувалась гіпотеза про прямолінійний трансляційний (поступальний) рух газових молекул. Це були перші досліди з молекулярними пучками.

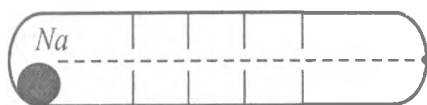


Рис. 2.4. Схема дослідів з молекулярним пучком, яка підтверджує прямолінійність і поступальність руху газових молекул між зіткненнями

Штерн у 1920 р. використав ідею дослідів із молекулярними пучками для визначення величини швидкості газових молекул. Його прилад складався з двох співвісних циліндрів, по спільній осі яких було натягнуто дротину. Поперечний перетин приладу Штерна схематично

показано на рис. 2.5. На дротину наносився легкоплавкий метал. При пропусканні електричного струму через дротину вона нагрівалась, при цьому виникало посилене випаровування нанесеного на неї легкоплавкого металу. Деякі з молекул пари, що утворилась у внутрішньому циліндрі, проходили через вузьку щілину, прорізану в бічній поверхні внутрішнього циліндра паралельно його

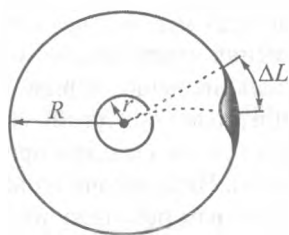


Рис. 2.5. Схематичне зображення приладу Штерна для вимірювання швидкостей молекул газу (поперечний перетин співвісних циліндрів з дросельною нагрівачем, що розміщеною по їх спільній осі)

твірній, і, пройшовши без перешкод у високому вакуумі шлях між поверхнями зовнішнього і внутрішнього циліндрів ($R-r$), осідали на холодній поверхні зовнішнього циліндра. Утворювалась «тінь», що за своєю формою відтворювала форму отвору (щілини) на поверхні внутрішнього циліндра.

Далі Штерн приводив свій прилад у обертний рух навколо спільної для обох циліндрів осі, наприклад, проти годинникової стрілки. За цих умов утворювалась нова «тінь», яка була зміщеною відносно першої на деякий відрізок дуги ΔL . Вимірюючи це зміщення і знаючи кутову швидкість обертання ω , можемо обчислити середню швидкість газових молекул:

$$\langle v \rangle = \frac{\omega R(R-r)}{\Delta L} \approx \frac{\omega R^2}{\Delta L} \quad (2.20)$$

Одержані експериментальні значення швидкості добре збігались з результатами теоретичних обчислень за формулою, виведеною нами раніше для середньої квадратичної швидкості (2.18).

Цікаво зазначити, що зміщена «тінь» виявилась розмитою. Це свідчило про те, що серед газових молекул є молекули з такими швидкостями, які відчутно відрізняються від середнього значення. В принципі, досліджуючи вказане розмиття «тіні», можемо знайти розподіл молекул за швидкостями, але за такої постановки досліду результат одержимо зі значними похибками.

Більш коректні результати можемо одержати, використовуючи ідею сепаратора швидкостей, схематичне зображення якого представлено на рис. 2.6. У вакуумному приладі розміщено стрижень, на який насаджено декілька однакових дисків із щілинами, що зміщені одна відносно одної на певний кут. Знизу розташовано кювету, в якій також є щілина. Форма всіх щілин є однаковою. В кюветі шляхом нагрівання легкоплавкого металу (випаровували кадмій) створюється певний тиск пари. Легко зрозуміти, що при заданій кутовій швидкості обертання дисків через всі щілини по вертикалі пролетять тільки ті атоми кадмію, які будуть мати саме ту швидкість, яка забезпечить їм проходження шляху між диску точно за той же час, за який щілина у наступному диску займе положення на вертикальній лінії руху атомів. Реєструючи кількість атомів, які проходять крізь всі щілини за даний проміжок часу при певній кутовій швидкості, і далі повторюючи досліди при різних значеннях фіксованих кутових швидкостей, можемо знайти число атомів ΔN_i , які мають певні швидкості.

В реальному експерименті визначають число молекул, швидкості яких лежать в певних межах $v, v + \Delta v$. (Очевидно, що Δv обумовлюється в першу чергу кутовою шириною щілин у дисках). Тому наслідки такого експерименту слід представляти таким чином (рис. 2.7). Вісь швидкостей (вісь абсцис) розбивають на інтервали, величина яких становить Δv , а на осі ординат відкладають значення числа частинок ΔN_i , які реєструють у дослідках. На рис. 2.7а наведено результати експериментів для однієї серії вимірів. Положення кожної точки відповідає значенню ΔN_i та середині інтервалу

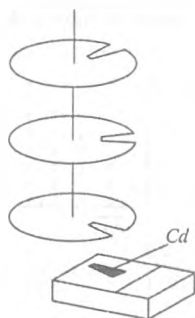


Рис. 2.6. Сепаратор швидкостей газових молекул

швидкостей, що відповідають i -му експерименту в даній серії дослідів. Для порівняння результатів різних серій дослідів, у яких різними можуть бути як ΔN_i , так і N , на осі ординат відкладають відносне число $\Delta N_i/N$ (рис. 2.7б).

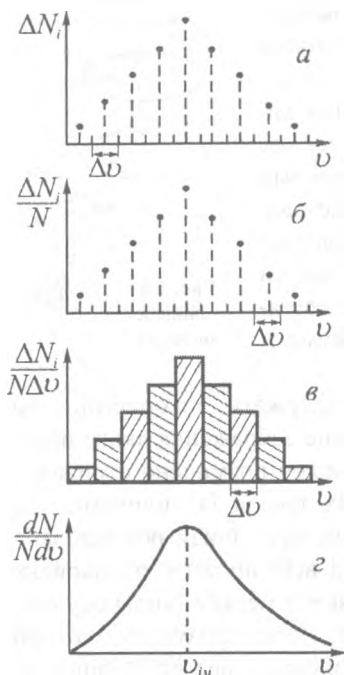


Рис. 2.7. Графічне представлення результатів досліду з вивчення розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей (пояснення конкретних малюнків а, б, в, г у тексті)

Δv . Отже, на рисунку із таким чином вибраними осями частка молекул із швидкостями в заданому інтервалі буде визначатися площею прямокутника (рис. 2.7в). Такі рисунки називаються *гістограмами*.

Нарешті, здійснюючи граничний перехід $\Delta v \rightarrow 0$, ми перейдемо до відкладання по осі ординат величини $\frac{dN}{Ndv}$. Ширина прямокут-

ників буде прямувати до нуля, і замість ламаної лінії через їх вершини пройде плавна крива, яка і називається *кривою розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей* (рис. 2.7г). Як ви-

Наступний крок на шляху отримання більш повної інформації про розподіл молекул за швидкостями – зменшення інтервалів Δv , але це приводить до зменшення ΔN_i і відповідно до зменшення $\frac{\Delta N_i}{N}$. При граничному переході,

коли $\Delta v \rightarrow 0$, тоді і $\frac{\Delta N_i}{N} \rightarrow 0$, що

не є зручним. Цю незручність можна усунути, відкладаючи по осі ординат не $\frac{\Delta N_i}{N\Delta v}$, а величину $\frac{dN}{Ndv}$, яка при вищевказаному граничному переході не прямує до нуля.

Перед тим, як здійснити відповідний граничний перехід, побудуємо графік у координатах v та $\frac{\Delta N_i}{N\Delta v}$. Тепер для знаходження

частки молекул, які мають швидкості у певному інтервалі від v_i до $v_i + \Delta v$, необхідно відповідну i -ту ординату $\frac{\Delta N_i}{N\Delta v}$ помножити на

пливає з досліду, ця крива має максимум з абсцисою v_{im} , де v_{im} – найбільш ймовірна швидкість.

Задовго до відповідних експериментів *Максвелу* вдалось знайти аналітичний запис цієї кривої. Він у 1860 р. одержав формулу розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей у вигляді:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v}{v_{im}}\right)^2} \left(\frac{v}{v_{im}}\right)^2 d\left(\frac{v}{v_{im}}\right) \quad (2.21)$$

§ 4. Одержання формули розподілу молекул за швидкостями

На сьогодні розроблено різні способи теоретичного одержання формули розподілу молекул за швидкостями. Ми використаємо у більшій мірі математичний підхід до розв'язку поставленої задачі, бо такий метод дасть змогу нам у майбутньому зробити цікаві і важливі узагальнення. В наших міркуваннях використовуватиметься вже знайома модель ідеального газу, а також елементи теорії імовірності.

Розширимо постановку задачі – будемо шукати розподіл частинок не тільки за абсолютними значеннями їх швидкостей, а враховувати також напрямки швидкостей. Тобто будемо цікавитись часткою (відносною кількістю) молекул, кінці векторів швидкості яких знаходяться в межах деякого елементарного об'ємчика $dv_x dv_y dv_z$ у просторі швидкостей (рис. 2.8). Або, іншими словами, ми будемо цікавитися часткою молекул, компоненти швидкості яких знаходяться в межах:

$$dv_x, v_x + dv_x, \quad (2.22a)$$

$$dv_y, v_y + dv_y, \quad (2.22б)$$

$$dv_z, v_z + dv_z. \quad (2.22в)$$

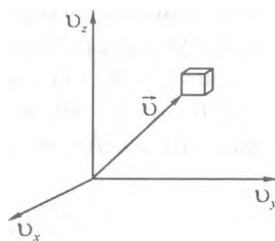


Рис. 2.8. Простір швидкостей та елементарний об'єм у декартових координатах цього простору

Пошук відповідної функції розподілу будемо здійснювати, припустивши, *по-перше*, що шуканий розподіл є стаціонарним, тобто незалежним від часу. *По-друге*, будемо вважати, що він є ізотропним. З математичної точки зору це означає, що шуканий розподіл є інваріантним відносно повороту осей координат, якщо на нашу систему не діє якесь зовнішнє поле сил.

Нарешті зробимо *ще одне*, на перший погляд, досить складне, але в той же час цілком очевидне припущення. Будемо вважати, що ймовірність знайти у навмання взятої молекули три цілком певні значення компонент швидкості є ймовірністю складної події, яка складається з трьох одночасно здійснюваних простих взаємонеzáлежних подій: 1) мати певне значення швидкості по осі x -ів і будь-які значення компонент v_x і v_z ; 2) мати певне значення v_y і будь-які значення компонент v_x , v_z ; 3) мати певне значення компоненти v_z і будь-які значення складових швидкості по осях x і y .

Цілком очевидно, що відносна кількість (частка) молекул, швидкості яких задовольняють вимоги формул (2.22 а, б, в), буде пропорційною величині елементарного об'ємчика $d\omega = dv_x dv_y dv_z$. Крім того, зрозуміло, що при зафіксованій величині $d\omega$ частка відповідних молекул залежить від того, де розташований у просторі швидкостей цей елементарний об'ємчик – які координати у просторі швидкостей має, скажімо, його центр. Отже, коефіцієнт пропорційності між долею $\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}$ і $d\omega$ мусить залежати від v_x , v_y , v_z , тобто бути функцією цих змінних:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.23)$$

Нагадаємо, що частка молекул $\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}$ може з однаковим успіхом трактуватися як ймовірність того, що навмання взята молекула має компоненти швидкості в межах від v_x до $v_x + dv_x$, від v_y до $v_y + dv_y$, від v_z до $v_z + dv_z$ в розумінні, викладеному вище, тобто, що кінець вектора її швидкості знаходиться у об'ємчику $d\omega = dv_x dv_y dv_z$. Звідси цілком зрозумілою стає назва функції:

$$F(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} \frac{1}{dv_x dv_y dv_z}, \quad (2.24)$$

вона називається *густиною ймовірності розподілу молекул за швидкостями* з урахуванням і їх абсолютного значення, і їх напрямку.

За аналогією вводяться густини ймовірностей розподілів у певних напрямках швидкостей. Зокрема:

$$f(v_x) = \frac{dN(v_x)/N}{dv_x}, \quad f(v_y) = \frac{dN(v_y)/N}{dv_y}, \quad f(v_z) = \frac{dN(v_z)/N}{dv_z}. \quad (2.25)$$

Із припущення про ізотропність загального розподілу випливає твердження, що вигляд усіх таких функцій $f(v_x)$, $f(v_y)$ і $f(v_z)$ є однаковим.

Базуючись на припущенні про незалежність розподілів по окремих осях (напрямах), можемо записати рівність:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = \frac{dN(v_x)}{N} \frac{dN(v_y)}{N} \frac{dN(v_z)}{N}. \quad (2.26)$$

Поділивши праву і ліву частини на добуток $dv_x dv_y dv_z$, одержимо функціональне рівняння:

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z), \quad (2.27)$$

в якому є дві невідомі функції – $F(v_x, v_y, v_z)$ та $f(v_i)$. Загальних прийомів розв'язку функціональних рівнянь не існує. Завжди доводиться шукати якісь евристичні шляхи, які підказуються вихідними припущеннями.

Перш за все зрозуміло, що, оскільки функція $F(v_x, v_y, v_z)$ мусить бути інваріантною відносно повороту системи координат, вона не може залежати окремо від усіх трьох компонент вектора $\vec{v}$, а повинна залежати від якоїсь їх комбінації, яка також є інваріантною щодо повороту системи координат. Таким *інваріантом* є довжина вектора швидкості – абсолютна величина швидкості або будь-яка її парна степінь. Найбільш доцільно припустити, що шукана нами функція розподілу має таку структуру:

$$F(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z). \quad (2.28)$$

Тепер використаємо очевидне математичне припущення, що $f(v_i)$ є однозначною функцією, яка не має особливостей у нулі, тобто, що $f(0) = a = \text{const}$ і $a \neq \infty$. Тоді, розглядаючи наступні три частинні випадки, знайдемо:

$$1. v_x \neq 0, v_y = 0, v_z = 0; F(v_x^2) = a^2 f(v_x); f(v_x) = a^{-2} F(v_x^2), \quad (2.29a)$$

$$2. v_x = 0, v_y \neq 0, v_z = 0; F(v_y^2) = a^2 f(v_y); f(v_y) = a^{-2} F(v_y^2), \quad (2.29б)$$

$$3. v_x = 0, v_y = 0, v_z \neq 0; F(v_z^2) = a^2 f(v_z); f(v_z) = a^{-2} F(v_z^2). \quad (2.29в)$$

Підставляючи знайдені вирази для $f(v_i)$ у рівняння (2.28), знаходимо:

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = a^{-6} F(v_x^2) F(v_y^2) F(v_z^2). \quad (2.30)$$

Таким чином, у нашому функціональному рівнянні залишилась одна функція $F(v^2)$. Це рівняння можна перетворити у диференціа-

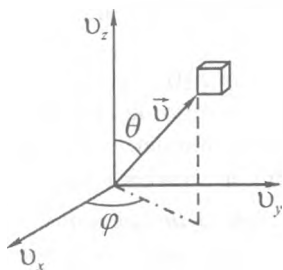
льне, для якого розроблено стандартний прийом розв'язку, а можна просто підстановкою упевнитись у тому, що розв'язком цього рівняння є вираз:

$$F(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}, \quad (2.31)$$

де величини α і A – це константи, значення яких нам необхідно визначити.

Отже, тепер формулу (2.23) ми можемо записати у вигляді:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = Ae^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (2.32)$$



Для того, щоб знайти невідомі величини α і A зручно тимчасово перейти від декартової системи координат у просторі швидкостей до сферичних координат (рис. 2.9). У цих координатах величину елементарного об'ємчика запишемо у вигляді:

$$d\omega = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv,$$

Рис. 2.9. Простір швидкостей та елементарний об'єм у сферичних координатах цього простору

а сам розподіл набере вигляду:

$$\frac{dN(v, \theta, \varphi)}{N} = Ae^{-\alpha v^2} v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv. \quad (2.33)$$

Проінтегрувавши його по куту φ від нуля до 2π і по куту θ в межах від нуля до π , знаходимо:

$$\begin{aligned} \frac{dN(v)}{N} &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{dN(v, \theta, \varphi)}{N} = Ae^{-\alpha v^2} v^2 2\pi \left(-\cos \theta \Big|_0^{\pi} \right) dv = \\ &= 4\pi A e^{-\alpha v^2} v^2 dv. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Поділивши обидві частини рівняння (2.34) на dv , отримаємо гу-
стину ймовірності розподілу молекул за швидкостями $\frac{dN(v)}{Nd v}$. Ця

функція має максимум (див. рис. 2.10). Для обчислення абсциси максимуму знайдемо першу похідну цієї функції і прирівняємо її до нуля:

$$\frac{d\left(\frac{dN(v)}{Nd v}\right)}{dv} = 4\pi A \left\{ 2v e^{-\alpha v^2} - 2v^3 \alpha e^{-\alpha v^2} \right\} = 0, \quad (2.35)$$

звідки абсциса максимуму у квадраті дорівнює:

$$v_{\max}^2 = \frac{1}{\alpha} \quad (2.36)$$

Зіставлення рисунків 2.10 і 2.7 вказує на те, що теоретична крива подібна експериментальній і що абсциса максимуму є найбільш імовірною швидкістю $v_{\max} = v_{\text{ім}}$.

Отже:

$$\alpha = \frac{1}{v_{\text{ім}}^2} \quad (2.37)$$

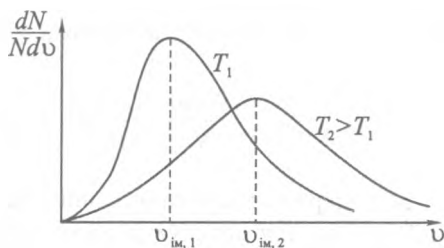


Рис. 2.10. Розподіл молекул за абсолютними значеннями швидкостей при різних температурах ($v_{\text{ім},1}$, $v_{\text{ім},2}$ – найбільш імовірні швидкості при температурах T_1 , T_2)

і відповідно розподіл за абсолютними значеннями швидкостей тепер можна записати у вигляді:

$$\frac{dN(v)}{N} = 4\pi A e^{-\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2} v^2 dv. \quad (2.38)$$

Щоб знайти величину A , використаємо відомий факт про те, що сума ймовірностей всіх можливих подій є достовірністю, тобто, що

$$\int_{v=0}^{\infty} \frac{dN(v)}{N} = 1.$$

У фізиці цей математичний прийом, звичайно, називають *нормуванням* на одиницю. Для його здійснення проведемо у (2.38) заміну змінних:

$$\frac{v}{v_{\text{ім}}} = x, \quad dv = v_{\text{ім}} dx, \quad e^{-\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2} = e^{-x^2},$$

введемо під знак диференціалу вираз e^{-x^2} , виконаємо інтегрування по частинах та підставимо табличне значення інтеграла Пуассона:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^{\infty} 4\pi A e^{-\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2} v^2 dv = 4\pi A v_{\text{ім}}^3 \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx = 4\pi A v_{\text{ім}}^3 \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} x d(e^{-x^2}) \right\} = \\ &= 4\pi A v_{\text{ім}}^3 \left\{ -\frac{1}{2} \left(x e^{-x^2} \Big|_0^{\infty} \right) + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \right\} = 4\pi A v_{\text{ім}}^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \end{aligned}$$

$$A = \frac{1}{v_{\text{ім}}^3 \pi^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.39)$$

Підставляючи знайдене значення A у формулу (2.38), одержимо

$$\frac{dN(v)}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2} \left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2 d\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right). \quad (2.40)$$

Ми одержали записану раніше без виводу формулу *Максвелла* (2.21) розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей. Але доцільно піти далі і врахувати, що швидкість молекул залежить від температури (ввести у знайдену формулу температуру). Для досягнення цієї мети можна за допомогою формули (2.21) знайти квадрат середньої квадратичної швидкості газових молекул. За визначенням:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \frac{dN(v)}{N}.$$

Підставимо в цю формулу значення $\frac{dN(v)}{N}$ із (2.40) та виконаємо такі ж математичні операції, що і при одержанні формули (2.39):

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-(v/v_{\text{ім}})^2} \left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2 d\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_{\text{ім}}^2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^4 dx = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_{\text{ім}}^2 \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} x^3 de^{-x^2} \right\} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\text{ім}}^2 \left\{ x^3 e^{-x^2} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} e^{-x^2} 3x^2 dx \right\} = \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\text{ім}}^2 \left\{ -3 \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right\} = \frac{3}{2} v_{\text{ім}}^2, \end{aligned}$$

або

$$v_{\text{ім}}^2 = \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (2.41)$$

Підставляючи сюди знайдене у молекулярно-кінетичній теорії

$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$, одержуємо для квадрата найбільш імовірної швидкості вираз:

$$v_{\text{ім}}^2 = \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2kT}{m}. \quad (2.42)$$

До речі, аналогічним чином знаходиться і середня арифметична швидкість:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \frac{dN(v)}{N} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2.43)$$

Тепер ми можемо записати деякі із вище виведених формул у такому вигляді:

$$\alpha = \frac{1}{v_{\text{ім}}^2} = \frac{m}{2kT}, \quad (2.44)$$

$$A = \frac{1}{v_{\text{ім}}^3 \pi^{3/2}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}, \quad (2.45)$$

$$\frac{dN(v)}{N dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (2.46)$$

Проведемо аналіз і дещо доповнимо попередній матеріал.

По-перше, зрозуміло, що тепер ми можемо побудувати криві розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей при різних температурах (рис. 2.10). Оскільки з підвищенням темпера-

тури абсциса максимуму зміщується вправо $\left(v_{\text{ім}}^2 = \frac{2kT}{m} \right)$, а площа

під всією кривою залишається рівною одиниці, то зрозуміло, що збільшення температури приводить до збільшення $v_{\text{ім}}$, до зменшення ординати максимуму і до розширення вершини кривої.

По-друге, тут проявляється новий аспект трактування абсолютної температури, як величини, що є параметром кривої розподілу молекул за швидкостями. Температура має тим більш чітке означення, чим з більшим колективом молекул ми маємо справу. Отже, тут ще в більшій мірі, ніж раніше, стає зрозумілим статистичний зміст абсолютної температури.

По-третьє, значення $\alpha = \frac{m}{2kT}$ і $A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$ можна підстави-

ти і в (2.32) та одержати:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (2.47)$$

По-четверте, зазначимо, що в теоретичній фізиці часто замість розподілу молекул за швидкостями використовують розподіл молекул за їхніми імпульсами. Звичайно користуються розподілом з урахуванням напрямку. Такий розподіл можемо отримати, виходячи із формули (2.32) та здійснивши підстановки

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}, \quad \alpha = \frac{m}{2kT}, \quad v_x = \frac{P_x}{m}, \quad v_y = \frac{P_y}{m}, \quad v_z = \frac{P_z}{m}.$$

У результаті одержуємо:

$$\frac{dN(P_x, P_y, P_z)}{N} = \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2\pi m kT}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z. \quad (2.48)$$

Нарешті, по-п'яте, зрозуміло, що всі записані розподіли, фактично, є розподілами за кінетичними енергіями. Формулу (2.46) можна записати через кінетичну енергію, скориставшись очевидною заміною $v^2 = \frac{2\varepsilon_k}{m}$. Тоді:

$$\frac{dN(\varepsilon_k)}{N} = \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \left(\frac{\varepsilon_k}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} d\left(\frac{\varepsilon_k}{kT} \right). \quad (2.49)$$

На закінчення розгляду зазначимо, що має місце дуже добрий збіг результатів проведених обчислень з дослідними даними. Це свідчить про велику вірогідність адекватності наших уявлень дійсності.

§ 5. Ідеальний газ у полі зовнішніх потенціальних сил

Як приклад потенціальних сил розглянемо гравітаційні сили біля земної поверхні. Припустимо, що земна атмосфера є ідеальним газом. Уявно виділимо в ньому вертикальний циліндр із площею поперечного перерізу S (рис. 2.11), а в цьому циліндрі виділимо нескінченно тонкий шар висотою dh . У таким чином виділеному об'ємчику буде зосереджено масу газу $dm = \rho S dh$. За рахунок ваги цієї маси породжується зміна сили тиску з висотою:

$$dP = \frac{dF}{S} = -\rho g dh. \quad (2.50)$$

Використавши вираз для густини ідеального газу $\rho = \frac{P\mu}{RT}$, змінну гідростатичного тиску з висотою можна записати у вигляді:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh. \quad (2.51)$$

Припускаючи, що при підйомі від рівня земної поверхні вгору прискорення сили земного тяжіння і температура не змінюються (що наближено виправдовується за невеликих змін висоти h), можна взяти означений інтеграл від поверхні Землі ($h = 0$) до деякого значення висоти h і одержати:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (2.52)$$

де P_0 – тиск на висоті $h = 0$, P – тиск на висоті h .

Це одна із форм запису, так званої *барометричної формули*. Проаналізуємо її і розглянемо деякі доповнення.

По-перше, оскільки формула (2.52) є справедливою для невеликих значень висоти h , то, розклавши експоненту в ряд і обмежившись першим членом розкладу, одержимо наближений вираз:

$$P \approx P_0 \left(1 - \frac{\mu g}{RT} h \right). \quad (2.53)$$

Використовуючи для повітря усереднене значення $\mu \approx 28 \text{ г/моль}$, можемо знайти, що при піднятті на кожні 10–12 метрів атмосферний тиск зменшується приблизно на $\Delta P = 1 \text{ мм Hg}$, або на 1 тор (ця одиниця названа на честь *Торрічеллі*). Це добре відомий альпіністам і пілотам ефект. Ще і зараз іноді використовують барометричну формулу для визначення висоти польоту літака, якщо пілоту є відомим значення тиску на рівні поверхні Землі, наприклад, на аеродромі зльоті. Барометри, у яких шкала є проградуйованою у величинах висоти, називаються альтиметрами.

Якщо в барометричній формулі (2.52) зробити заміну:

$$P = \rho \frac{RT}{\mu}, \quad P_0 = \rho_0 \frac{RT}{\mu},$$

то, очевидно, одержимо аналогічний вираз для зміни густини ідеального газу з висотою:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (2.54)$$

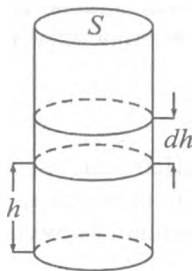


Рис. 2.11. Схема, яка пояснює ідею обчислення зміни тиску і густини ідеального газу у полі сил земного тяжіння

Далі можна в останню формулу підставити $\rho = nm$, де n – концентрація (число частинок в одиниці об'єму), m – маса частинки,

або підставити у формулу (2.52) вираз для тиску $P = nkT$ із молекулярно-кінетичної теорії. В обох випадках одержимо:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{RT}}. \quad (2.55)$$

Цей вираз можна записати інакше, поділивши і чисельник, і знаменник показника степеня на число *Авогадро* N_A . Одержана таким чином формула

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2.56)$$

дає нам розподіл чисельної концентрації n частинок ідеального газу у полі гравітаційних зовнішніх сил. Зробивши очевидну заміну $mgh = \varepsilon_{\text{пот}}$ і припустивши, що аналогічна залежність має місце для полів потенціальних сил будь-якої природи, ми одержуємо *формулу розподілу Больцмана*:

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{kT}} \quad \text{або} \quad n_2 = n_1 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот},2} - \varepsilon_{\text{пот},1}}{kT}}. \quad (2.57)$$

У випадку сумішей ідеальних газів, коли діє закон *Дальтона*, для кожного компонента окремо повинна бути справедливою *формула Больцмана* у вигляді:

$$n_i = n_{0,i} e^{-\frac{m_i gh}{kT}} \quad (2.58)$$

і, зокрема, барометрична формула (2.52).

На підставі цього слід було б чекати, що у земній атмосфері повинна спостерігатись зміна відносних концентрацій її компонент відповідно до графіків, наведених на рис. 2.12. Реально ж за експоненціальним законом зменшуються з висотою тільки сумарний тиск та густина. Причина цього полягає в такому.

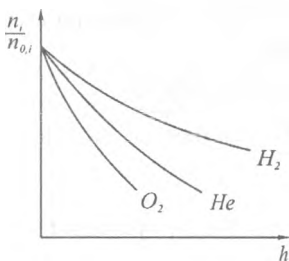


Рис. 2.12. Якісне представлення висотних залежностей відносних чисельних концентрацій $n_i/n_{0,i}$ деяких компонент повітря (O_2 , He , H_2)

Завдяки поглинанню сонячного випромінювання в земній атмосфері має місце істотна *неізотермічність* ($T \neq \text{const}$). Саме особливості розподілу температури T визначають шарову будову атмосфери.

На рис. 2.13 представлено зміну температури T з висотою h для так званої стандартної атмосфери. *Стандартна атмосфера* – це умовна атмосфера, для якої задано висотні залежності значень температури, тиску, густини, в'язкості та інших характеристик повітря

для широти $45^\circ 32' 33''$. Ці параметри на всіх висотах розраховано згідно з рівнянням стану ідеального газу та барометричної формули в припущенні, що на рівні моря тиск дорівнює $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм Hg), а температура – $288,15 \text{ К}$ ($15,0^\circ \text{C}$). Стандартна атмосфера складається із декількох шарів, в кожному із яких температура апроксимується лінійною функцією висоти. Значення і знак вертикального градієнта температури змінюється від шару до шару.

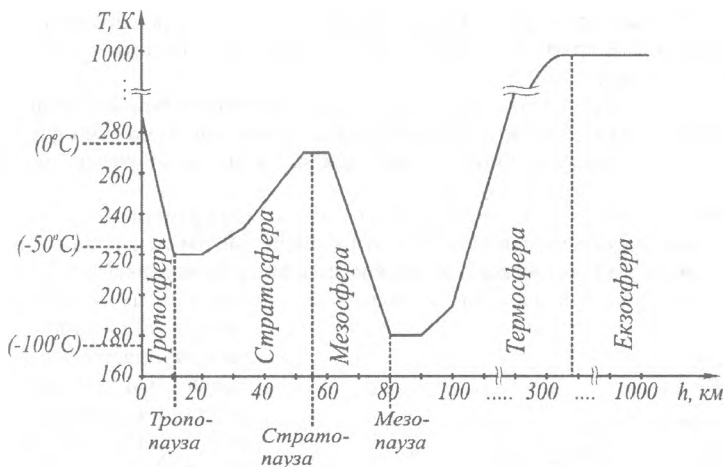


Рис. 2.13. Зміна температури з висотою в атмосфері

У найнижчій частині атмосфери – *тропосфері* ($h \leq 11$ км) – температура зменшується з висотою (приблизно 6 К на 1 км). Саме ця зміна температури з висотою сприяє інтенсивному перемішуванню повітря в тропосфері. Тому відносний хімічний склад повітря в цій області не залежить від висоти, тобто формула *Больцмана* для концентрації частинок n тут не виконується. Отже, у нижніх шарах атмосфери вертикальні течії настільки сильно перемішують складові частини атмосфери, що приблизно до 100 км висоти відносний хімічний склад сухого (без водяної пари) повітря залишається незмінним і становить: $78,1\%$ азоту, 21% кисню, $0,9\%$ аргону і містить у незначній кількості CO_2 , H_2 , He , Ne .

Найбільш важливою змінною компонентою атмосфери є водяна пара, концентрація якої біля земної поверхні коливається від 3% в тропіках, до $2 \cdot 10^{-5}\%$ – в Антарктиді. Зміна вмісту водяної пари в тропосфері визначається взаємодією процесів випаровування, конденсації та сублімації. У результаті конденсації водяної пари відбувається утворення хмар, випадання опадів у вигляді дощу, граду, снігу. Ці процеси фазових перетворень води протікають в основному в тропосфері.

У зв'язку з тим, що густина повітря швидко зменшується з висотою, у тропосфері знаходиться приблизно 80% всієї маси атмосфери.

Над тропосферою розміщується перехідний шар – *тропопауза* – з температурою $T \approx 220 \text{ К}$, вище якого починається *стратосфера*. Температура в стратосфері зростає з висотою і досягає свого максимального значення у 270 К . В стратосфері концентрація кожного компонента газової суміші зміню-

ється з висотою за законом, який практично збігається з барометричною формулою (2.52), в якій фігурує молярна маса.

На висоті 20–25 км знаходиться озонний шар. Саме озон O_3 поглинає ультрафіолетове сонячне випромінювання і дає підвищення температури на висотах біля 50 км. За відсутності озонного екрану, що захищає живі організми на Землі від шкідливого короткохвильового випромінювання Сонця, життя на Землі в сучасній його формі виявилося б неможливим. На висоті 55 км знаходиться *стратопауза*.

На висотах від 55 км до 80 км знаходиться *мезофаза*, в якій відбувається зменшення температури з висотою. Над мезофазою знаходиться перехідний шар — *мезопауза*.

Вище мезопаузи знаходиться *термосфера*, де температура знову зростає з висотою і досягає дуже великих значень. На великих висотах в атмосфері Землі ультрафіолетове випромінювання Сонця викликає хімічні реакції розкладу молекул газів, а також іонізує їх.

Як видно з рис. 2.14, починаючи з $h = 90$ км, склад атмосфери істотно відрізняється від складу приземного повітря. Вище 140 км можна вважати, що кожна складова газу (із своєю молярною масою) є розподіленою за формулою *Больцмана*. Склад атмосфери тут змінюється з висотою, і ця область зміни

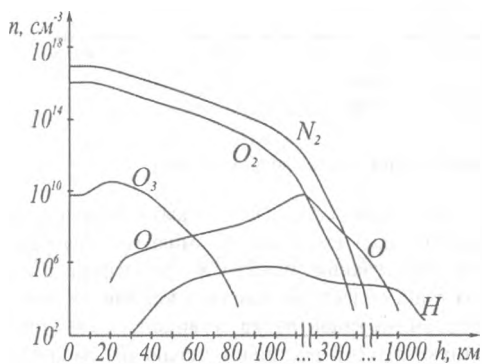


Рис. 2.14. Зміна концентрації деяких складових атмосфери з висотою

складу з висотою називається *гетеросферою* (на відміну від *гомосфери* — області з однорідним хімічним складом поблизу поверхні Землі). Атомарний кисень O на висоті 95 км складає 0,1 %, а вище 300 км він стає превалюючим компонентом. На висотах 150–1000 км через поглинання сонячного випромінювання атомами температура термосфери ще підвищується. Однак, цю температуру неможливо виміряти: густина газу на цих

висотах є настільки малою, що теплова рівновага між газом і термометром не може встановитися. Температуру в даному випадку оцінюють за середньою кінетичною енергією молекул і атомів, вона досягає $700 \div 900$ К. Вище 790 км температура дорівнює 1000 К і не змінюється з висотою. Тут починається *екзосфера*. В ній на висотах, більших за 1000 км, превалює He , вище за 5000 км превалює водень. Далі відбувається поступовий перехід хімічного складу від атмосферного до міжпланетного. З Землі щосекунди відлітає в космос близько 1 кг водню. (Водень утворюється на висотах $90 \div 150$ км із парів води під дією ультрафіолетової частини випромінювання Сонця). На відстанях $h > 3000$ км склад атмосфери такий же, як і у космічному просторі, де 76 % водню і приблизно 23 % гелію.

Часто постає питання про можливість об'єднання закону Максвелла, який фактично відображає розподіл молекул за кінетичними

енергіями, із законом Больцмана. Іноді пропонують це об'єднання здійснювати таким чином. Записують розподіл Максвелла для числа частинок в одиниці об'єму ідеального газу, тобто у вигляді:

$$\Delta n(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \Delta v,$$

і у праву частину цього рівняння підставляють $n = n_0 e^{\frac{E_{\text{пот}}}{kT}}$. Така процедура є правомірною, і одержана таким чином формула є корисною для проведення деяких практичних обчислень, але вона не достатньо інформативна в теоретичному плані. Ми розглянемо інший підхід до поєднання законів Максвелла і Больцмана.

§ 6. Об'єднання законів Максвелла і Больцмана та узагальнення одержаних формул

Перш за все звернемо увагу на те, що форма запису формул Максвелла і Больцмана має різну структуру. Розподіли частинок за швидкостями або імпульсами (чи тільки за абсолютною величиною, чи з урахуванням напрямку) дають нам відносну кількість частинок, які мають певне значення однієї із перелічених величин. Розподіл Больцмана дає нам концентрацію частинок, що мають певну потенціальну енергію. Надамо однакову структуру аналітичним виразам обох розподілів.

Запишемо закон Больцмана таким чином, щоб він, як і закон Максвелла, давав змогу обчислювати відносну кількість частинок, які мають певне значення потенціальної енергії. Для цього розглянемо ідеальний газ із N -часточок, що вміщені в посудину, яка має форму паралелепіпеда із ребрами, паралельними осям координат (рис. 2.15). Нехай вісь z є направленою по вертикалі, висота паралелепіпеда дорівнює H , а площа його поперечного перетину становить S . Відповідно до закону Больцмана концентрація часточок ідеального газу змінюється з висотою, тому число часточок у вузькому горизонтальному шарі dz дорівнюватиме:

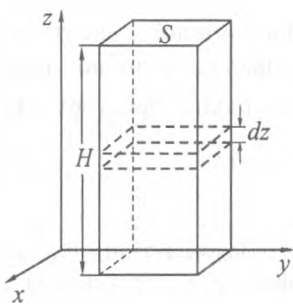


Рис. 2.15. Схематичне зображення посудини з газом і виділеного в ній елементарного об'єму

$$dN(z) = nSdz = n_0 e^{\frac{mgz}{kT}} Sdz. \quad (2.59)$$

Проінтегрувавши цей вираз за всією висотою посудини, ми, очевидно, одержимо повне число частинок:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^N dN(z) = n_0 S \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = n_0 S \frac{kT}{mg} \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} d\left(\frac{mgz}{kT}\right) = \\ &= n_0 S \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}\right). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Звідси легко знайти концентрацію частинок ідеального газу біля дна посудини:

$$n_0 = \frac{Nmg}{SkT \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}\right)}. \quad (2.61)$$

Тепер можна записати:

$$\frac{dN(z)}{N} = \frac{mg}{kT \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}\right)} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz. \quad (2.62)$$

Одержаний запис закону *Больцмана* за структурою збігається із записом закону *Максвела*.

Ми розглядали ситуацію, коли $\varepsilon_{||} = mgz$ є функцією тільки однієї змінної – висоти $h = z$. Узагальнюючи одержану формулу на випадок, коли потенціальна енергія $\varepsilon_{||}$ залежить від всіх трьох координат простору, запишемо:

$$\frac{dN(x, y, z)}{N} \approx e^{-\frac{\varepsilon_{||}(x, y, z)}{kT}} dx dy dz. \quad (2.63)$$

Закон *Больцмана*, записаний в такому вигляді, за структурою формули збігається із записом розподілу молекул за імпульсами (2.48) чи за швидкостями (2.47) з урахуванням їх напрямку. Очевидно, що аналогічно тому, як це робилось у попередньому параграфі, відношення $\frac{dN(x, y, z)}{N}$ можна трактувати як імовірність того, що навмання взята молекула ідеального газу матиме певні координати x, y і z , тобто знаходитиметься у певному місці тривимірного простору.

Якщо ж нас зацікавить складна подія, а саме така, коли навмання взята молекула має певні компоненти імпульсу і певні координати,

нати у звичайному просторі, то, припускаючи, що ця складна подія є результатом одночасної реалізації двох раніше розглянутих подій і що ці події є взаємно незалежними, можемо записати:

$$\frac{dN(x, y, z, p_x, p_y, p_z)}{N} = \frac{dN(x, y, z)}{N} \frac{dN(p_x, p_y, p_z)}{N} \sim \sim e^{\frac{\epsilon_{II}(x, y, z) + \epsilon_K(p_x, p_y, p_z)}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (2.64)$$

Ця одночастинкова функція розподілу, в якій

$$\epsilon_{II}(x, y, z) + \epsilon_K(p_x, p_y, p_z) = H(\bar{r}, \bar{p}), \quad (2.65)$$

є так званою *функцією Гамільтона* для однієї частинки, а $\frac{dN(\bar{r}, \bar{p})}{N} = d\omega_1$ – імовірність знайти частинку ідеального газу в елементарному об'ємчику $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ шестивимірного фазового простору.

Для ряду задач фізики знань тільки про одночастинкову функцію розподілу виявляється недостатньо. Нас може цікавити більш складна подія, коли одночасно перша частинка має у шестивимірному просторі цілком певні координати $\bar{r}_1, \bar{p}_1$, а друга в цей же момент має також цілком певні, але інші координати $\bar{r}_2, \bar{p}_2$. Припускаючи, що ці дві більш прості події є взаємно незалежними, приходимо до висновку, що імовірність складної події, яка нас цікавить, дорівнюватиме:

$$d\omega_{12} \sim e^{-\frac{H_1 + H_2}{kT}} d\bar{p}_1 d\bar{r}_1 d\bar{p}_2 d\bar{r}_2. \quad (2.66)$$

Очевидно, що припущення про взаємну незалежність вказаних вище двох простих подій є справедливим лише для повністю не-взаємодіючих між собою частинок. Наявність взаємодії між частинками (реальний газ, рідина, кристал) можемо врахувати, припустивши, що до суми функцій *Гамільтона* H , записаної у чисельнику показника степеня експоненти, необхідно ще додати потенціальну енергію міжчастинкової взаємодії $\epsilon^*(\bar{r}_2 - \bar{r}_1)$, тобто зробити заміну:

$$H(\bar{p}_1) + H(\bar{p}_2) \rightarrow \epsilon_K(\bar{p}_1) + \epsilon_K(\bar{p}_2) + \epsilon_{II}(\bar{r}_1) + \epsilon_{II}(\bar{r}_2) + \epsilon^*(\bar{r}_2 - \bar{r}_1) = H_{1,2}(\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{r}_1, \bar{r}_2). \quad (2.67)$$

Узагальнюючи ці міркування для всіх частинок замкнутої системи, яка знаходиться у термостаті ($T = \text{const}$ і є теплообмін з оточуючим середовищем), одержуємо для відповідної імовірності формулу:

$$d\omega_{1,2,\dots,N} = Ce^{\frac{H_{1,2,\dots,N}}{kT}} d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.68)$$

яку скорочено записують так:

$$d\omega = Ce^{\frac{H}{kT}} d\Gamma, \quad (2.69)$$

де $d\Gamma$ — елемент $6N$ -вимірного фазового простору.

Ця формула є основою всієї статистичної фізики класичних замкнутих систем. Вона має назву *розподілу Гіббса для канонічного ансамблю*.

§ 7. Вагомість газу

Розглянемо різні можливі трактування ваги ідеального газу. Відомо, що посудина з газом важить більше, ніж відкачана (рис. 2.16). З суто макроскопічної точки зору силу ваги P можна обчислити або знаючи різницю між тисками в нижній і верхній частинах посудини ($P_1 - P_2$):



$$P = S(P_1 - P_2) = |\vec{F}_1| - |\vec{F}_2|, \quad (2.70)$$

або знаючи масу газу M , що дорівнює сумі мас N молекул:

Рис. 2.16. Зважування посудини з газом

$$P = -gM = -g \sum_{i=1}^N m_i. \quad (2.71)$$

Остання формула, на перший погляд, викликає деякий подив у зв'язку з тим, що в кожний момент часу тільки дуже незначна частина молекул торкається дна або кришки посудини. Отже, слід припустити, що кожна молекула газу за час безпосередньої взаємодії зі стінкою посудини τ (час удару) діє на стінку зі значно більшою силою, ніж у середньому за довгий проміжок часу, і відповідно моделі ідеального газу при обчисленні сили ваги за формулою (2.70) під силами $|\vec{F}_1|$ і $|\vec{F}_2|$ треба розуміти сумарні по всім молекулам усереднені за часом сили взаємодії із дном або кришкою посудини. Проведемо відповідні молекулярно-кінетичні обчислення, враховуючи ту обставину, що газ знаходиться в полі зовнішніх потенціальних сил земного тяжіння.

Спочатку знаючи, що з підйомом угору z -ова компонента швидкості молекули зменшується відповідно до залежностей руху, що рівномірно сповільнюється, будемо припускати, що всі молекули, які відскочили від дна посудини і мали швидкість у напрямку

вертикалі v_{z_1} , досягають верхньої частини посудини і там мають вертикальну складову швидкості v_{z_2} :

$$v_{z_2} = v_{z_1} - g\Delta t, \quad (2.72)$$

де Δt – час прольоту молекулою шляху $z_2 - z_1$.

Очевидно, що усереднювати ефект дії кожної молекули необхідно за проміжок часу, кратний $2\Delta t$, тобто мінімум за $2\Delta t$ – час, необхідний для того, щоб якась конкретна молекула пройшла по висоті відрізок $z_2 - z_1$ в обох напрямках. Тоді:

$$\begin{aligned} \langle |f_2| \rangle &= \frac{f_2 \tau}{2\Delta t} = \frac{2mv_{z_2}}{2\Delta t} = \frac{mv_{z_2}}{\Delta t}, \\ \langle |f_1| \rangle &= \frac{f_1 \tau}{2\Delta t} = \frac{2mv_{z_1}}{2\Delta t} = \frac{mv_{z_1}}{\Delta t}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Результуюча дія всіх молекул на дно і кришку посудини відповідно до (2.70) дає силу ваги:

$$P = \sum_{i=1}^N [\langle f_1 \rangle - \langle f_2 \rangle] = \sum_{i=1}^N m_i \frac{(v_{z_1} - v_{z_2})}{\Delta t} = Nm \frac{g\Delta t}{\Delta t} = Nmg = Mg. \quad (2.74)$$

Незважаючи на те, що ми узгодили за допомогою статистичних уявлень обидві феноменологічні формули між собою, більш детальний розгляд виявляє недоліки проведених підрахунків. Прийнята нами на перших порах модель виявляється неізотермічною, а в дійсності ізотермічність має місце. Вона забезпечується, в першу чергу, реальною складною взаємодією молекул газу зі стінками посудини. Ізотермічність можна одержати і в рамках нашої моделі, спираючись на розподіл молекул за швидкостями і врахувавши те, що більш повільні молекули не долітають до верху посудини. На цьому шляху із розподілу *Максвелла* можна одержати розподіл *Больцмана*, тобто показати, що

$$n_{z_2} = n_{z_1} e^{-\frac{mg(z_1 - z_2)}{kT}}.$$

Якщо тепер переписати знайдений вираз для тиску, то тоді відповідно до феноменологічної формули (2.70), знайдемо:

$$P = S(P_1 - P_2) = SkTn_{z_1} \left[1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right] \quad (2.75)$$

Якщо у цю формулу підставити значення $n_{z_1} = n_1$ із (2.61), то одержимо $P = Nmg$, тобто правильний результат. Газокінетичне

трактування ваги газу є цікавим тим, що ще раз у випуклій формі показує, що *тиск є усередненою характеристикою газу*.

§ 8. Від'ємні абсолютні температури

Розглянемо питання про від'ємні абсолютні температури. Пригадаємо, що при розгляді розподілу молекул за швидкостями було акцентовано увагу на аспект і трактування абсолютної температури як параметра стаціонарного (а при ізоляції системи або вміщенні її в термостат – рівноважного) розподілу молекул за швидкостями. Очевидно, що в такому ж плані абсолютна температура може трактуватись і в розподілі *Больцмана*, і в канонічному розподілі *Гіббса*. Цілком зрозуміло, що дисперсія всіх цих розподілів ($kT = \theta$) є додатною величиною. Буває зручно використовувати знайдену формулу розподілу числа частинок за енергіями також для описання нерівноважних станів та специфічних рівноважних станів повністю ізольованих квантових систем, які не можуть бути в рівновазі з класичними системами.

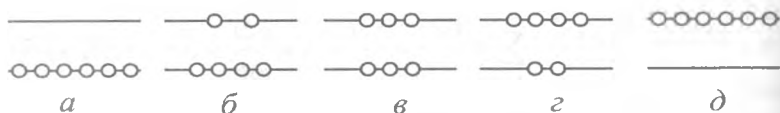


Рис. 2.17. Дворівнева квантова система, за допомогою якої легко усвідомити зміст від'ємної абсолютної температури: *а* – енергія системи $U = U_{\min}$, абсолютна температура $T = 0$, ентропія $S = k \ln W = 0$; *б* – енергія системи є дещо більшою за найменшу $U > U_{\min}$, $T > 0$, $S > 0$; *в* – при однаковому заповненні рівнів $S = k \ln W = S_{\max}$, енергія $U_{\min} < U_{\max}$, а $T = \infty$; *г* – верхній рівень заселений більше нижнього, очевидно, що $S < S_{\max}$, $U_{\min} < U_{\max}$, а $T < 0$; *д* – всі частинки знаходяться на верхньому рівні $U = U_{\max}$, $S = k \ln W = 0$, $T = 0$

Наприклад, рівномірний, штучно створений розподіл частинок у гравітаційному полі можна формально описати за допомогою формули *Больцмана*, поклавши $T = \infty$. Якщо при штучно утвореному стані число частинок, які мають більшу енергію, перевищує число частинок із меншою енергією, то стан такої системи часто можна описати також за допомогою формули *Больцмана*, приписавши фігуруючій у ній абсолютній температурі від'ємне значення.

Найбільш наочно стани з $T < 0$ ілюструються за допомогою ізольованих квантових систем, у яких природно існує не тільки нижня, а і верхня межа для можливих значень енергії. На рис. 2.17 зліва направо послідовно наведено декілька станів ізольованої дворівневої квантової системи, які відрізняються один від одного значенням внутрішньої енергії. Безпосередньо видно, що у такій «симетричній» із точки зору енергії системі, ентропія досягає максималь-

ного значення при рівному числі частинок на кожному із рівнів енергії і відповідно при рівному числі незайнятих місць (максимальне число мікростанів, якими реалізується даний макростан). Цей же стан характеризується значеннями абсолютної температури або $T = +\infty$, або $T = -\infty$.

Нагадаємо, що для рівноважних систем $dU = TdS + PdV$, звідки $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$. На основі

останнього співвідношення, *по-перше*, стають цілком зрозумілими рисунки 2.18а та 2.18б, на яких зображено залежності ентропії і абсолютної температури (як параметра розподілу) від величини внутрішньої енергії.

По-друге, зрозуміло, що з точки зору запасу внутрішньої енергії від'ємні значення T «більші» за додатні її значення. Також зрозуміло, що при проходженні стану з $\max S$ графік абсолютної температури терпить розрив $T = \pm\infty$. *По-третє*, зрозуміло, що у неізольованих системах стани з $T < 0$ є нерівноважними, і тому ніякими термометрами (тілами, що приводяться в стан рівноваги з системою, температура якої треба виміряти) виміряти температуру неможливо. Більш того, як правило, стан з $T < 0$ створюється тільки в якійсь підсистемі (наприклад, електронній) усієї системи. Такі підсистеми можна тільки умовно вважати ізольованими за умови що час спостереження Δt є значно меншим за час релаксації τ .

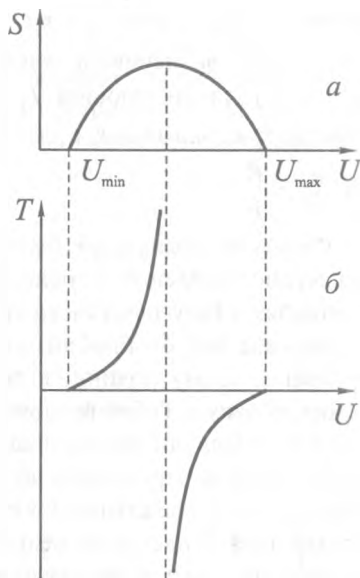


Рис. 2.18. Графічне зображення залежностей ентропії (а) та абсолютної температури (б) від значення енергії у дворівневій квантовій системі. При значенні $U = (U_{\max} + U_{\min}) / 2$ графік $T = T(U)$ має розрив $\pm\infty$

§ 9. Експериментальне визначення числа Авогадро. Досліди Перрена

Розглянемо один із способів експериментального визначення числа Авогадро. На сьогодні розроблено низку методів експериментального визначення числа Авогадро. Найбільш широко відомими є методи, в основу яких покладено або дослідження

броунівського руху, або використання формули *Больцмана* для розподілу частинок у зовнішньому гравітаційному полі. Обидва ці методи запропонував французький фізик *Перрен*.

Тут ми розглянемо метод, в основі якого лежить використання формули *Больцмана* $n_2 = n_1 e^{\frac{\epsilon_{n2} - \epsilon_{n1}}{kT}}$. Ідея цього методу полягає в тому, що, визначивши експериментально $n = n(h)$, знаючи $\epsilon_n = \epsilon_n(h)$ та вимірюючи T , можемо дослідним шляхом знайти константу *Больцмана* k , а далі і число *Авогадро* як результат ділення $N_A = \frac{R}{k}$.

Формула *Больцмана* була одержана нами із барометричної формули, виведеної на основі поєднання закону гідростатики із рівнянням стану ідеального газу. Для того, щоб реальний газ поводив себе хоч би приблизно як ідеальний, проміжки між молекулами у ньому повинні в десятки разів перевищувати розміри самих молекул. Тобто це можуть бути гази з малими молекулами, але такі молекули без спеціальної апаратури спостерігати неможливо. Якщо ж переходити до використання газів із усе більшими молекулами і врешті-решт перейти до застосування системи, яка складається із настільки великих частинок, що кожен з них можна вже помітити в ультрамікроскоп, то виникає інша проблема. Справа в тому, що зі збільшенням розмірів частинок зростає і їхня маса, а це приводить до збільшення $\Delta \epsilon_n = mg \Delta h$ при одному і тому ж Δh . Реально розподіл за висотою частинок, які вже можна фіксувати оптичним ультрамікроскопом ($d_{\text{частинки}} \approx \lambda_{\text{світла}}$), виявляється настільки стрімким, що, фактично, всі частинки лежать на дні посудини.

Перрен першим звернув увагу на те, що силу тяжіння (mg) таких частинок можна майже повністю скомпенсувати *архімедовою* силою виштовхування, якщо систему частинок розглядати не у вакуумі, а вмістивши в якесь рідке середовище, що складається із дрібних молекул. Таке середовище для системи великих частинок можна вважати суцільним, тобто можна не враховувати його молекулярну будову і зводити його дію на зважені частинки до усередненої сили – сили *Архімеда*. Якщо чисельно концентрація великих частинок мала, то на тій же підставі (оточуюча їх рідина – суцільне середовище) їх систему можна розглядати як ідеальний газ і застосовувати для описання розподілу частинок за висотою формулу *Больцмана*, в якій зміна потенціальної енергії із висотою буде обчислюватись з урахуванням сили *Архімеда*. Для частинок сферичної форми запишемо:

$$\begin{aligned}\Delta \epsilon_{\text{н}} &= (P - F_A) \Delta h = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{ч}} g - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{р}} g \right) \Delta h = \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{р}} (\rho_{\text{ч}} / \rho_{\text{р}} - 1) g \Delta h.\end{aligned}\quad (2.76)$$

Тут $\rho_{\text{ч}}$ і $\rho_{\text{р}}$ – густини частинок і рідини, r – радіус частинок.

Як матеріал для виготовлення частинок *Перрен* використав жовту фарбу гумігуту. За допомогою центрифугування йому вдалось відокремити частинки фарби приблизно однакового розміру. Ці частинки було вміщено у воду. Хоч густини гумігуту і води ($\rho_{\text{ч}}$, $\rho_{\text{р}}$) були близькі, але все ж таки $\rho_{\text{ч}} > \rho_{\text{р}}$, і розподіл частинок за висотою виявився досить стрімким. Щоб його дослідити, *Перрен* вміщував всю дисперсну систему у кювету невеликої висоти під покривне скельце мікроскопа, об'єктив якого мав малу глибину різкості (рис. 2.19).

За цих умов у полі зору мікроскопа спостерігались тільки ті частинки, які знаходились на відповідній висоті. Вони не залишались нерухомими, а брали участь у броунівському русі, бо оточуюча їх вода тільки в першому наближенні могла розглядатись як суцільне статичне середовище. Наявність броунівських переміщень частинок змушувала проводити тривалі спостереження, щоб одержувати середні числа частинок на кожній заданій висоті (фіксованому положенні тубусу мікроскопа) були достовірними в достатній мірі.

Встановлюючи тубус мікроскопа на різній висоті і одержуючи при кожному його положенні усереднені значення числа частинок, *Перрен* перш за все упевнився в тому, що у створеній ним системі дійсно має місце експоненціальний розподіл частинок за висотою. Далі для того, щоб зі знайденого експериментального розподілу $n = n(h)$ можна було за допомогою теоретично виведеної формули:

$$n = n_0 \exp \left\{ - \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{р}} (\rho_{\text{ч}} / \rho_{\text{р}} - 1) g \Delta h \right] \right\} \quad (2.77)$$

знайти сталу *Больцмана* k , необхідно було знати радіус частинок r . На той час, крім оптичних мікроскопів та проєкційних апаратів, ніяких інших збільшуючих приладів не існувало. Частинки ж у

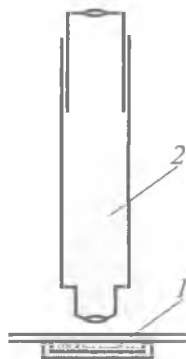


Рис. 2.19. Дослід *Перрена* з визначення числа *Авогадро*. Спостереження і підрахунки числа частинок у кюветі 1 ведуться за допомогою мікроскопа 2 при бічному освітленні

Перрена були настільки дрібні, що про вимірювання їх розміру не могло бути і мови. Можна було тільки фіксувати наявність такої частинки за допомогою ультрамікроскопічної методики.

Вона полягає в тому, що об'єкт, зокрема частинка у воді, спостерігається за допомогою мікроскопа при сильному бічному освітленні. Чиста рідина – наприклад, вода без сторонніх включень – слабо розсіює світло, і через мікроскоп спостерігається «темне поле». Поява частинки викликає істотне розсіяння світла. Частина його потрапляє в об'єктив мікроскопа, і експериментатор спостерігає досить яскраву «точку» на темному полі. Таким чином, ультрамікроскопічна техніка, яка широко використовувалася за часів життя і діяльності *Перрена*, давала можливість лише фіксувати наявність об'єктів з розмірами $d \approx \lambda$, але не дозволяла більш-менш точно визначити їх істинні розміри.

Щоб оцінити радіус своїх частинок, *Перрен* провів допоміжний експеримент (рис. 2.20). Він наливав добре перемішану суміш частинок із водою у вертикальну посудину і спостерігав за швидкістю осідання межі помутніння. Припускаючи, що опускання межі помутніння відбувається зі швидкістю, яка збігається з середньою швидкістю падіння кожної окремої частинки у в'язкому середовищі, коли в'язкі сили ($F = 6\pi\eta r v$) повністю компенсуються різницею між силою ваги і *Архімедовою силою* виштовху-

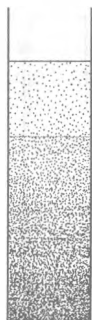


Рис. 2.20. Схема допоміжного дослідження *Перрена*, поставленого для знаходження радіусів часточок гумігуту за швидкістю осідання границі помутніння

вання $F = (\rho_q - \rho_p) \frac{4}{3} \pi r^3 g$, *Перрен* одержав можливість визначити радіус своїх частинок. А далі вже із формули (2.77) було обчислено сталу *Больцмана*, і як результат ділення $\frac{R}{k} = N_A$

було вперше знайдено значення числа *Авогадро*. Таким чином, уперше в історії фізики було одержано дані, які дали змогу увійти в масштаб вимірів атомів і молекул.

було вперше знайдено значення числа *Авогадро*. Таким чином, уперше в історії фізики було одержано дані, які дали змогу увійти в масштаб вимірів атомів і молекул.

було вперше знайдено значення числа *Авогадро*. Таким чином, уперше в історії фізики було одержано дані, які дали змогу увійти в масштаб вимірів атомів і молекул.

§ 10. Теорія теплоємності розріджених газів

До цього часу ми займалися мікроскопічним трактуванням механічних і термічних властивостей розріджених газів, і лише побічно нами був отриманий вираз для внутрішньої енергії ідеального газу та були розраховані його теплоємності C_p і C_v (формули (2.14 а, б)). Вище обчислені значення

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \cdot 8,3 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град} = 12,47 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град},$$

$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град}$$

непогано узгоджуються з дослідними даними для одноатомних інертних газів Ar, Ne, He за нормальних умов. Експеримент, поставлений із киснем, воднем, окислом вуглецю за цих же умов, дає для $C_V = 20 \text{ Дж / моль} \cdot \text{град}$ і, крім того, свідчить про наявність температурної залежності C_V . Природно припустити, що сформульована нами раніше і використана в обчисленнях модель ідеального газу не завжди є придатною для пояснення калоричних властивостей навіть розріджених газів.

Больцман, глибше проаналізувавши формулу для середнього значення кінетичної енергії трансляційного руху молекул ідеального газу $\langle \epsilon_k \rangle = \frac{3}{2}kT$, прийшов до висновку, що множник «3» відображає в ній той факт, що положення матеріальної (або математичної) точки у просторі характеризується трьома координатами, тобто матеріальна точка у просторі має три ступеня вільності.

Больцман постулював, що на будь-який механічний ступінь вільності, пов'язаний лише з кінетичною енергією, при рівновазі завжди в середньому припадає енергія, що дорівнює $\frac{1}{2}kT$. Це так званий закон рівномірного розподілу енергії за степенями вільності. Перед тим, як розглядати методику його застосування та шляхи його узагальнення, усвідомимо, що розуміють під терміном «механічний ступінь вільності» і як знаходити число ступенів вільності у різних конкретних випадках.

Механічні ступені вільності – це незалежні координати, які визначають положення тіла у просторі, а число механічних ступенів вільності – це і є число незалежних координат, набір яких повністю визначає положення тіла при заданих зовнішніх умовах. Тіло і, зокрема, реальна молекула не є математичними точками. Молекула, крім поступального (трансляційного) переміщення, може ще й обертатись. Складові її частини (атоми) можуть коливатись одні відносно інших або відносно спільного центра інерції. З'ясуванню питання про підрахунок числа ступенів вільності для різних тіл сприяє табл. 3.

Таблиця 3. Число ступенів вільності для різних тіл

№ пор.	Об'єкт	Число ступенів вільності, i
1	Матеріальна точка у просторі	3
2	Матеріальна точка на прямій	1
3	Матеріальна точка на площині	2
4	Матеріальна точка на кривій	1
5	Матеріальна точка на поверхні	2
6	Тверде тіло у просторі	6
7	Тверде тіло на лінії	2
8	Два тіла, зв'язані пружиною	$7 \rightarrow 8$

Больцман узагальнив своє положення, припустивши, що $\frac{1}{2}kT$ припадає на кожен механічний ступінь вільності незалежно від його природи (трансляційний, обертальний і т. д.). Він ще додатково постулював подвоєння для тих ступенів вільності, рух за якими пов'язаний не лише з кінетичною, а ще й з потенціальною енергією. Таким чином, для одного моля розрідженого газу, у молекул якого існує i ступенів вільності, внутрішня енергія U та теплоємності C_p і C_v дорівнюють:

$$U = N_A i \frac{kT}{2} = \frac{i}{2} RT, \quad (2.78a)$$

$$C_v = \frac{i}{2} R, \quad (2.78б)$$

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (2.78в)$$

Після формулювання такого розширеного положення Больцмана про рівномірний розподіл енергії за механічними ступенями вільності можна повернутися до обчислень внутрішньої енергії та теплоємності розріджених газів, які складаються як із простих (одноатомних), так і зі складних (двох- чи багатоатомних) молекул. Для одного моля одноатомного газу, молекули якого можна вважати матеріальними точками ($i = 3$), як і раніше маємо:

$$U = \frac{3}{2} RT, \quad C_v = \frac{3}{2} R, \quad C_p = \frac{5}{2} R.$$

Навіть вже з двохатомним газом справа є складнішою. Як ми бачили вище, його мольна теплоємність при сталому об'ємі та нормальних умовах становить приблизно $C_v = \frac{5}{2} R$. Тобто числу

механічних ступенів вільності його молекул (N_2 , O_2 , CO та інших) слід, за нашими уявленнями, приписати значення $i = 5$. Із них три, безумовно, належать до трансляційного переміщення центра інерції молекул (поступального руху молекул) у просторі. А от ті два ступеня вільності, що залишилися, приписати якомусь конкретному руху двохатомної молекули не так вже й легко. Дійсно, з одного боку, можна припустити, що, крім поступального переміщення, жорстка двохатомна молекула ще й обертається відносно двох взаємно перпендикулярних осей, кожна з яких, в свою чергу, є перпендикулярною осі, яка з'єднує молекули (рис. 2.21). А можна також вважати, що обертання чомусь відсутні, а є коливання одного атома відносно іншого, тобто є один коливний ступінь вільності, який при обчисленнях внутрішньої енергії подвоюють, бо з коливним рухом має зв'язок не лише кінетична, а й потенціальна енергія.

Як ми побачимо далі, при кімнатній та більш низьких температурах слід надати перевагу першому трактуванню значення $i = 5$, тобто вважати двохатомну молекулу за цих зовнішніх умов «жорсткою гантеллю». Відповідь на запитання, чому це так і чому не треба враховувати можливість обертання двохатомної молекули навколо осі, що проходить через два атоми, дає квантова механіка. В межах класичної фізики щодо другого запитання можна навести лише не дуже коректні міркування, що поворот двохатомної молекули навколо осі, що проходить через два атоми, не приводить до нового стану системи, або міркування від супротивного, що обертання відносно цієї осі не треба враховувати з тієї самої причини, з якої не потрібно враховувати обертання одноатомних молекул. Так чи інакше за нормальних умов переважну більшість двох- та багатоатомних молекул доводиться вважати «твердими тілами». Якщо багатоатомна молекула не має осей симетрії нескінченного порядку, то для неї $i = 6$. Отже, в межах уявлень класичної фізики можна скласти таку табличку (табл. 4).

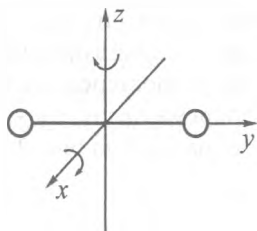


Рис. 2.21. Осі обертання жорсткої двоатомної молекули

Питання про порядок осей симетрії буде детально розглянуто при вивченні фізики кристалів. Зараз зазначимо, що вісь симетрії нескінченного порядку є прямою лінією, поворот тіла відносно якої на будь-який кут приводить до накладання тіла з самим собою.

Таблиця 4. Розрахункові значення C_p , C_v та γ для різних газів

Газ	i	$C_v = \frac{i}{2} R$, Дж/моль · град	$C_p = \frac{i+2}{2} R$, Дж/моль · град	$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$
Одноатомний	3	12,47	20,8	1,7
Двохатомний	5	20,8	29,1	1,4
Багатоатомний	6	24,9	33,2	1,3

Результати обчислень, які наведено в табл. 4, непогано узгоджуються з дослідними значеннями C_p , C_v і γ для багатьох двохатомних газів. Але залишаються не з'ясованими остаточно два важливих питання. Чому саме такі значення « i » слід приписувати двох- та багатоатомним молекулам за нормальних умов? Як пояснити спостережувану дослідно температурну зміну теплоємності, зокрема зміну $C_v = C_v(T)$ для двоатомних газів, яку схематично зображено на рис. 2.22?

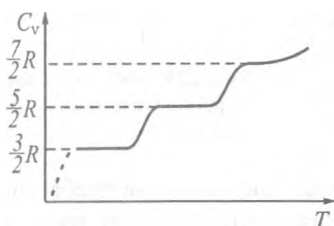


Рис. 2.22. Схематичне зображення температурної залежності мольної ізохорної теплоємності C_v розрідженого двоатомного газу

Ми вже неодноразово підкреслювали, що поведінка таких малих об'єктів, як молекула, описується законами не класичної, а квантової механіки. Саме за допомогою квантової механіки та квантової статистичної фізики вдалося пояснити вказані особливості поведінки теплоємностей двох- та багатоатомних газів. Зокрема, виявилось, що закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності є справедливим у тих же межах, що і класична фізика, і тому правильно відображає дійсність лише за тих умов, коли квантовими ефектами можна нехтувати.

Розглянемо елементи квантової теорії теплоємності розріджених газів, використовуючи без доказу деякі формули квантової механіки та квантової статистики. Перш за все ми, як і в класичній теорії теплоємності, будемо вважати, що енергію кожної молекули можна представити у вигляді суми трьох доданків, які відповідають: а) кінетичній енергії поступального руху центру інерції молекули; б) кінетичній енергії обертового руху молекули; в) кінетичній і потенціальній енергії (в квантовій механіці їх не розділяють) коливного руху молекули. Відповідно будемо вважати, що вся внутрішня енергія одного моля розрідженого газу складається з трьох доданків:

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{об}} + U_{\text{кол}} \quad (2.79)$$

Також із трьох доданків складається вираз для ізохорної теплоємності розрідженого газу. Зокрема, мольна теплоємність газу при сталому об'ємі може бути обчислена за формулою:

$$C_V = C_{V_{\text{пост}}} + C_{V_{\text{об}}} + C_{V_{\text{кол}}} \quad (2.80)$$

У першому наближенні припускається, що кожний із трьох доданків у формулах (2.79) та (2.80) змінюється за власним законом, який не залежить від характеру зміни двох інших доданків.

Якщо не розглядати область дуже низьких температур, де проявляються ефекти, що породжують прямування до одиниці термодинамічної імовірності, то можна вважати, що для поступального руху квантово-механічний розгляд енергії приводить до таких самих результатів, що і класичний розгляд. А от описання обертового та коливного рухів при температурах, близьких до кімнатних, за допомогою законів квантової механіки дає результати, які істотно відрізняються від класичних.

Із квантової механіки відомо, що енергія змінюється не неперервно, а стрибками. Зокрема, миттєве значення енергії осцилятора може набувати дискретних значень, які обчислюються за формулою:

$$\varepsilon_{\text{кол}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.81)$$

де h – стала Планка ($h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж/Гц), ν – лінійна частота коливань осцилятора, n – квантове число, яке може набувати лише значення чисел натурального ряду.

Аналогічно, енергія тіла, що обертається (ротатор), може бути обчислена за формулою:

$$\varepsilon_{\text{об}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (2.82)$$

де I – момент інерції, j – квантове число.

Нам для розрахунків теплоємності потрібні усереднені (або за молекулами для даного моменту часу, або для даної молекули за деякий досить великий проміжок часу) значення енергії. Наведемо вираз для середнього значення енергії осцилятора без доведення:

$$\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.83)$$

і проілюструємо за його допомогою, як впливає квантування на поведінку теплоємності C_V двоатомних газів.

Легко побачити, що при низьких температурах, коли $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, в знаменнику другого доданку стоїть настільки велике число, що цим другим доданком в (2.83) можна знехтувати порівняно з першим. Отже, при $T \rightarrow 0$ значення $\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle \rightarrow \frac{h\nu}{2} = \text{const}$.

При високих температурах, коли $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$, знаменник другого доданку в (2.83) прямує до нуля. В цьому випадку проведемо такі наближені обчислення.

Розкладемо експоненту в ряд біля точки $\frac{h\nu}{kT} = 0$. Обмежившись першими трьома членами розкладу, одержимо в знаменнику наближено:

$$1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots - 1 \approx \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2.$$

Далі, здійснивши наближене ділення $h\nu / \left(\frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \right)$ і обмежившись двома доданками, отримуємо, що в цій області температур має місце

$$\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle \approx \frac{h\nu}{2} + kT - \frac{h\nu}{2} = kT,$$

що збігається з класичним результатом. Звичайно перехід від одного граничного значення $\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = \frac{h\nu}{2}$ до іншого $\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = kT$ відбувається плавно (рис. 2.23). Умовно місце розміщення переходу визначимо із рівності $h\nu = k\theta_{\text{кол}}$,

звідки одержимо формулу для обчислення характеристичної температури для коливного руху:

$$\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k}. \quad (2.84)$$

Легко зрозуміти, що при високих температурах, тобто при $T > \theta_{\text{кол}}$, енергія квантово-механічних коливань $\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle \sim T$, звідки

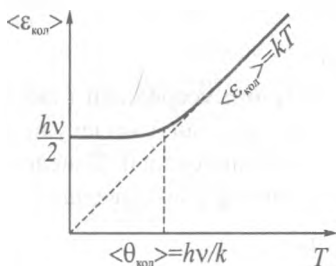


Рис. 2.23. Температурна залежність середнього значення енергії осцилятора

$U_{\text{кол}} = N_A kT$. Відповідно є внесок і в теплоємність $C_{V_{\text{кол}}} = R$. При низьких температурах:

$$U_{\text{кол}} = N_A \frac{h\nu}{2} \neq f(T).$$

Це – так звані «нульові коливання» (бо навіть при $n = 0$ і відповідно при $T \rightarrow 0$ зберігається коливний рух). За цих умов $C_{V_{\text{кол}}} = (\partial U_{\text{кол}} / \partial T)_V = 0$, тобто в цій області температур коливний рух не дає свого внеску в теплоємність. Наочно цей результат можна зрозуміти таким чином. При низьких температурах середня енергія поступального руху молекул є набагато меншою за величину зміни енергії коливного руху:

$$\Delta \varepsilon_{\text{кол}} = \varepsilon_{\text{кол}, n+1} - \varepsilon_{\text{кол}, n} = h\nu,$$

і тому при співударі молекула неспроможна посилити коливання («підняти їх з нульового рівня»). З класичної точки зору при зниженні температури і при переході її через $T \approx \theta_{\text{кол}}$ відбувається «вимерзання» коливних ступенів вільності.

Якісно цілком аналогічна ситуація має місце і для обертового руху. От тільки вираз для $\langle \varepsilon_{\text{об}} \rangle$ буде значно складнішим за формулу (2.83), і ми його наводити не будемо. Але вираз для $\theta_{\text{об}}$ можна знайти в результаті якісного порівняння обертового і коливного рухів.

Звернемо увагу на те, що вираз для $\theta_{\text{кол}}$ (2.84) одержується нібито діленням на сталу Больцмана величини $h\nu$, що стоїть множителем при квантових числах у формулі (2.81) для миттєвого значення енергії коливного руху. За аналогією, слід чекати, що формула для обчислення критичної температури обертового руху буде мати вигляд:

$$\theta_{\text{об}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}. \quad (2.85)$$

За цією формулою можна обчислювати $\theta_{\text{об}}$ для конкретних молекул, якщо знати їхні моменти інерції. Виявляється, що, звичайно, $\theta_{\text{кол}} \gg \theta_{\text{об}}$. Наприклад, для водню $\theta_{\text{об}} = 85,5\text{K}$, $\theta_{\text{кол}} = 6400\text{K}$, для азоту $\theta_{\text{об}} = 2,86\text{K}$, $\theta_{\text{кол}} = 3340\text{K}$. Таким чином, при кімнатних температурах внесок у теплоємність дають поступальні і обертові ступені вільності. Щодо коливних ступенів вільності, то їх не завжди вдається збудити до виникнення явищ дисоціації і іонізації відповідних молекул.

На закінчення розгляду питання про теплоємність газів зробимо ще три зауваження.

По-перше, зазначимо, що із формули (2.85) видно, чому за реальних умов не збуджується обертання навколо осі, що з'єднує атоми двохатомних молекул. Справа в тому, що момент інерції відносно цієї осі симетрії дуже малий, і відповідна характеристична температура є дуже високою. Реально досягти її не вдається.

По-друге, чітко вимальовується природа існування межі застосовності закону про рівномірний розподіл енергії між різними механічними ступенями вільності. Закон рівномірного розподілу виправдовується тільки при високих температурах, тобто там, де для всіх можливих рухів квантові ефекти припиняють відігравати істотну роль – де середнє значення енергії молекули значно перевищує кванти енергії кожного із можливих рухів.

Нарешті, *по-третє*, зазначимо ще раз, що ми розглядали дуже розріджені гази. В них взаємодія між молекулами головним чином зводилась до окремих зіткнень, при яких враховувалась лише можливість переходу енергії від однієї молекули до іншої і можливість переходу енергії з одних видів руху до інших, наприклад, з поступального до обертального. При стисканні газу стає необхідним більш детальне врахування міжмолекулярної взаємодії, що призводить до появи у формулі (2.79) в першому наближенні ще одного доданку. Деякі додаткові відомості з цього приводу будуть наведені при розгляді питань про теплоємність твердих тіл і рідин та поведінки речовини в околі критичного стану.

§ 11. Поняття про сучасний стан і задачі фізики розріджених газів

До 50-х років XX сторіччя серед фізиків панувала думка, що проблема розріджених газів є практично вирішеною. Але у зв'язку з космічними польотами довелося переглянути цю точку зору. Тут можна відмітити два такі моменти.

По-перше, при збільшенні розрідження в газі явно помітна тенденція до утворення асоціатів, а саме – димерів, тримерів і більш складних угруповань молекул. Ці факти необхідно враховувати при польотах космічних апаратів, при виході їх із земної атмосфери у космічний простір. У колишньому Радянському Союзі були створені спеціальні дослідницькі групи для вивчення дуже розріджених газів. Зокрема, в Інституті теплофізики сибірського відділення Академії наук плідно проводились відповідні дослідження дуже розріджених газів за допомогою спеціально розробленої спектральної апаратури. Труднощі досліджень обумовлювалися, зокрема, складністю отримання високого (космічного) вакууму у достатньо великих об'ємах.

По-друге, слід зазначити, що реальні розріджені гази здебільшого не є одноатомними, і модель ідеального газу з «точковими» безструктурними молекулами далеко не завжди є придатною для адекватного описання реальності. Особливо це стосується ситуацій, коли розріджений газ знаходиться під впливом інтенсивного електромагнітного випромінювання, зокрема, під впливом сонячного випромінювання. Електромагнітна радіація широкого діапазону частот викликає дисоціацію, молізацію і іонізацію молекул. Таку систему, навіть якщо вона попередньо складалась із однакових молекул, часто доводиться розглядати як багатокомпонентну.

Зовсім з іншого боку до проблеми дуже розріджених газів підійшли деякі фізики-теоретики. Якщо за звичайних (близьких до нормальних) умов поведінку розрідженого газу можна розглядати за допомогою моделі, в якій газ описується як сукупність частинок, що майже не взаємодіють між собою, і не враховувати того, що, крім частинок, в системі обов'язково присутні електромагнітні поля (тобто присутній ще газ із фотонів), то при дуже великих розрідженнях необхідно враховувати зростаючу роль фотонів. Із шкільного курсу фізики відомо, що світло створює тиск на перешкоди (стінки посудини, окремі молекули речовини і т. ін.), і цей тиск є співвимірним з тиском, який створюється молекулами газу. Мабуть, ця ситуація і є однією із істотних причин, завдяки якій, в принципі, не можна отримати систему, яка б зовсім не створювала тиску на оточуючі її стінки.

Крім вказаних особливостей поведінки дуже розріджених газів, є ще ряд ефектів, пов'язаних з явищами переносу (речовини, імпульсу, енергії і т. ін.), але їх розглядати доцільніше в кінці четвертого розділу.

Розділ третій

ФЛУКТУАЦІЇ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

§ 1. Попередні відомості про флуктуації макроскопічних фізичних величин

Флуктуаціями називаються випадкові відхилення Δa локального миттєвого значення будь-якої фізичної величини a від її середнього значення $\langle a \rangle$ (або $\bar{a}$):

$$\Delta a = a - \langle a \rangle = a - \bar{a}. \quad (3.1)$$

Такі відхилення мають місце (спостерігаються) у всіх фізичних величин, якщо тільки постановкою досліду (спостереженням) або способом аналізу розглядувана величина не фіксується абсолютно строго (рис. 3.1). Таким чином, у однієї і тієї ж системи одні і ті ж самі фізичні величини залежно від постановки експерименту мо-

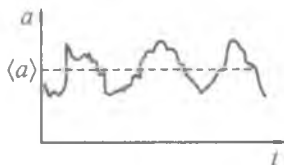


Рис. 3.1. Зміна з часом t істинного значення деякої фізичної величини a , яке не фіксується строго зовнішніми умовами постановки досліду

жуть або флуктувати, або не бути підвладними флуктуаціям. Наприклад, якщо система як ціле підтримується при фіксованих температурі і тиску, то об'єм системи і ентропія можуть у різні проміжки часу дещо відхилятися від своїх середніх значень. Коли ж слідкувати не за всією системою, а проводити спостереження за якоюсь виділеною в ній частиною, то в такій підсистемі будуть спостерігатися відхилення і температури, і тиску від середніх по системі та фіксованих умовами досліду їхніх значень. У той же час, якщо

ця підсистема виділена, скажімо, фіксацією маси, то її об'єм буде флюктувати, і ці флюктуації будуть відмінні від флюктуацій об'єму всієї системи.

Можна було б навести аналогічні міркування щодо системи, яка, як ціле, знаходиться при фіксованому об'ємі і фіксованій температурі. Тут доцільно говорити про флюктуації тиску всієї системи і про флюктуації тиску, температури й об'єму будь-якої виділеної підсистеми з постійною масою.

Флюктуації є властивими як макроскопічним характеристикам системи, так і низці мікроскопічних характеристик. Щодо флюктуацій мікроскопічних характеристик, то ми розглядали їх при вивченні розподілу швидкостей газових молекул. У цьому параграфі ми обмежимося розглядом флюктуацій лише макроскопічних термодинамічних величин.

Досліди показують, що при заданих зовнішніх умовах, які не фіксують абсолютно точно розглядувану фізичну величину, відхилення її миттєвих чи локальних значень від середнього спостерігаються як у бік збільшення її величини, так і в бік зменшення. Ці відхилення, будучи загалом нерегулярними, все ж підлягають деяким закономірностям.

Перш за все відхилення, що однакові за абсолютною величиною $|\Delta a|$, але різні за знаком, здебільшого трапляються однаково часто, отже, середнє значення відхилення дорівнює нулеві: $\langle \Delta a \rangle = \overline{\Delta a} = 0$. Саме тому середню «амплітуду» флюктуючої величини прийнято характеризувати *середньою квадратичною флюктуацією* $\Delta a_{\text{ск}}$, яку ще іноді називають *абсолютною флюктуацією*:

$$\Delta a_{\text{ск}} = \sqrt{(\Delta a)^2}. \quad (3.2)$$

Поряд з цією характеристикою використовують також *відносну флюктуацію* δa , яку визначають за формулою:

$$\delta a = \frac{\Delta a_{\text{ск}}}{\langle a \rangle} = \frac{\sqrt{(\Delta a)^2}}{\overline{a}}. \quad (3.3)$$

Досліди свідчать, що величини абсолютної флюктуації $\Delta a_{\text{ск}}$ та відносної флюктуації δa залежать не лише від того, як задані зовнішні умови, а ще й від природи самої фізичної величини. Так, флюктуації макроскопічних екстенсивних та інтенсивних величин відбуваються дещо по-різному. В цьому параграфі ми розглянемо загальні особливості флюктуацій екстенсивних величин, які є характеристиками деякої неізольованої підсистеми великої системи.

Розглянемо спочатку, від чого залежить середнє значення деякої екстенсивної величини підсистеми. Для цього подумки розіб'ємо розглядувану неізольовану підсистему великої системи на n однакових частин (підсистемок). Що мається на увазі під вимогою однаковості підсистемок, буде зрозуміло з наступних обчислень.

За означенням екстенсивної величини її значення для підсистеми дорівнює:

$$a = \sum_{i=1}^n a_i, \quad (3.4)$$

де a_i – це значення розглядуваної величини для i -ої підсистемки. Очевидно, що середнє значення цієї нефіксованої зовнішніми умовами екстенсивної величини $\bar{a}$ буде мати вигляд:

$$\bar{a} = \overline{\sum_{i=1}^n a_i} = \sum_{i=1}^n \bar{a}_i = \bar{a}_i \cdot n \sim n, \quad (3.5)$$

тобто буде пропорційним числу підсистемок.

При обчисленнях використано відому з математики теорему про те, що середнє значення суми величин дорівнює сумі середніх значень цих величин.

Із (3.5) видно, яким чином ми обирали підсистемки розглядуваної підсистеми. Вони вибирались так, щоб середні значення відповідної їхньої екстенсивної характеристики були б однаковими. Зокрема, це можуть бути однакові об'ємчики, в яких в середньому знаходиться однакове число молекул. Це можуть бути підсистемки з однаковим числом молекул (або з однаковою масою), які, в середньому, займають однакові об'ємчики. Для нас зараз важливо зазначити, що, незалежно від способу вибору підсистемок (частин розглядуваної підсистеми), середнє значення будь-якої нефіксованої зовнішніми умовами екстенсивної величини підсистеми є пропорційним числу підсистемок. А оскільки вибір розмірів підсистемок довільний, то зрозуміло, що загальним правилом для екстернсивної характеристики підсистеми є очевидне твердження, що *значення екстенсивної величини підсистеми є пропорційним розмірам цієї підсистеми*.

Тепер розглянемо флуктуації у підсистемі. За означенням, миттєва флуктуація екстенсивної характеристики підсистеми може бути обчислена таким чином:

$$\begin{aligned} \Delta a &= a - \bar{a} = [a_1 + a_2 + \dots + a_n] - [\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \dots + \bar{a}_n] = \\ &= a_1 + a_2 + \dots + a_n - \bar{a}_1 - \bar{a}_2 - \dots - \bar{a}_n = \\ &= (a_1 - \bar{a}_1) + (a_2 - \bar{a}_2) + \dots + (a_n - \bar{a}_n) = \sum_{i=1}^n \Delta a_i, \end{aligned}$$

а середнє значення квадрата абсолютної флуктуації відповідно дорівнюватиме:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta a^2} &= \overline{\left(\sum_{i=1}^n \Delta a_i \right)^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2 + 2 \sum_{j,i=1}^n \Delta a_i \Delta a_j \right)} = \\ &= \overline{\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2} + 2 \overline{\sum_{j,i=1}^n \Delta a_i \Delta a_j} = \sum_{i=1}^n \overline{(\Delta a_i)^2} + 2 \sum_{j,i=1}^n \overline{\Delta a_i \Delta a_j}.\end{aligned}$$

Легко зрозуміти, що у випадку, коли флуктуації у підсистемах i та j є взаємно незалежними, то $\sum_{j,i=1}^n \overline{\Delta a_i \Delta a_j} = 0$. Дійсно, вказану суму можна розбити на ряд доданків так, щоб у кожному доданку, наприклад, величина Δa_i була сталою, і тоді Δa_i можна винести за знак суми. Зрозуміло, що при цьому $\Delta a_i \sum_j \overline{\Delta a_j} = 0$.

У випадку, коли існує кореляція між флуктуаціями в i -й та j -й підсистемах, ситуація істотно ускладнюється. Ці загалом дуже цікаві і важливі моменти ми розглядати не будемо через їхню складність.

За відсутності кореляції абсолютна флуктуація записується так (див. (3.5)):

$$\Delta a_{\text{ск}} = \sqrt{(\Delta a)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2} = \sqrt{(\Delta a_i)^2 n} \sim \sqrt{n}. \quad (3.6)$$

Відповідно відносна флуктуація δa оцінюється таким чином:

$$\delta a = \frac{\Delta a_{\text{ск}}}{a} \sim \frac{\sqrt{n}}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}}. \quad (3.7)$$

Отже, в загальному випадку можна сказати, що абсолютні флуктуації екстенсивних величин зростають зі збільшенням розмірів системи пропорційно кореню квадратному з розмірів системи, а відносні флуктуації зменшуються пропорційно кореню квадратному із величини, що характеризує розміри системи.

Розглянутий загальний підхід дав змогу досить легко встановити тільки тенденцію впливу розмірів системи на величини абсолютної і відносної флуктуацій екстенсивних макрохарактеристик системи. Флуктуації інтенсивних характеристик розглянути аналогічним чином не вдається. Не можна також явно обчислити множники пропорційності у формулах (3.6) та (3.7). Більш детально і

повно флуктуації макроскопічних фізичних величин можна проаналізувати за допомогою термодинамічного підходу.

§ 2. Елементи термодинамічної теорії флуктуацій

Почнемо з розгляду флуктуацій макрохарактеристик повністю ізольованої термодинамічної системи. Як відомо, критерієм рівноваги ізольованої термодинамічної системи є максимум ентропії ($\max S$). Нагадаємо, що за допомогою формули *Больцмана* $S = k \ln \Gamma$ (див. формулу (1.100)) можна знайти число мікростанів Γ ,

якими реалізується як рівноважний $\left(\Gamma_{\text{рівн}} = \exp \frac{S_{\text{рівн}}}{k} = \exp \frac{\max S}{k} \right)$,

так і слабко нерівноважний макростани $\left(\Gamma = \exp \frac{S}{k} \right)$. Тобто ми

можемо характеризувати відхилення системи від рівноваги як відношенням $\Gamma/\Gamma_{\text{рівн}}$, так і різницею $S - S_{\text{рівн}}$.

Буває зручно поряд зі зміною ентропії $S - S_{\text{рівн}} < 0$ характеризувати відхилення системи від рівноваги якимось іншим параметром x , який однозначно пов'язаний з ентропією. Припустимо, що параметр x може змінюватись від $+\infty$ до $-\infty$. Виберемо шкалу виміру x так, щоб при рівновазі $x = x_{\text{рівн}} = 0$. Постулюючи, що залежність $S = S(x)$ є однозначною та аналітичною, можемо записати:

$$S = S_p + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots, \quad (3.8a)$$

$$\text{де } \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{x=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{x=0} < 0.$$

Ввівши позначення $\beta = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_{x=0} > 0$, у першому наближенні

запишемо

$$S - S_{\text{рівн}} \approx -\frac{\beta}{2} x^2. \quad (3.8b)$$

Оскільки конкретний нерівноважний стан реалізується меншим числом мікростанів, ніж рівноважний ($\Gamma < \Gamma_{\text{рівн}}$), то, перебираючи всі можливі нерівноважні стани, можемо виписати для них числа мікростанів $\Gamma = 1, 2, 3, \dots, \Gamma_{\text{рівн}} - 2, \Gamma_{\text{рівн}} - 1$.

Математична ймовірність кожного з них буде:

$$\rho_i = \Gamma_i / \sum_i \Gamma_i,$$

тобто

$$\rho_i = \frac{e^{\frac{S_1}{k}}}{e^{\frac{S_1}{k}} + e^{\frac{S_2}{k}} + \dots + e^{\frac{S_{\text{рівн}}}{k}}} = \frac{e^{\frac{S_1}{k}}}{e^{\frac{S_{\text{рівн}}}{k}} \left[e^{\frac{S_1 - S_{\text{рівн}}}{k}} + e^{\frac{S_2 - S_{\text{рівн}}}{k}} + \dots + 1 \right]} =$$

$$= A e^{\frac{S_1 - S_{\text{рівн}}}{k}},$$

Множник $A = \left[e^{\frac{S_1 - S_{\text{рівн}}}{k}} + e^{\frac{S_2 - S_{\text{рівн}}}{k}} + \dots + 1 \right]^{-1}$ підрахувати безпосе-

редньо неможливо. Для його визначення можна скористатись умовою нормування $\sum_i \rho_i = 1$.

Далі слід взяти до уваги те, що нерівноважні стани розташовуються по осі x -ів настільки щільно, що зміну параметра x можна вважати не дискретною, а неперервною. При цьому знайдені вище ρ_i слід трактувати як *густини відповідних ймовірностей*. Тоді, записавши умову нормування:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{\frac{\beta x^2}{2k}} dx = A \sqrt{\frac{2k}{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = A \sqrt{\frac{2k}{\beta}} \sqrt{\pi},$$

знайдемо

$$A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}}.$$

Остаточно знаходимо

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}} e^{-\frac{\beta x^2}{2k}}. \quad (3.10)$$

Отримана формула має назву *розподілу Гаусса*.

При проведенні цих обчислень, строго кажучи, здійснено непослідовну процедуру. Внаслідок вибору меж інтегрування від $-\infty$ до $+\infty$ заміна виразу (3.8а) на (3.8б) не є правомірною. Щоправда, розподіл Гаусса можна отримати і іншим шляхом – із формули біноміального розподілу.

Графік розподілу Гаусса має вигляд симетричної кривої із максимумом при $x = x_{\text{рівн}} = 0$ (рис. 3.2). За допомогою розподілу Гаусса описуються флуктуації багатьох фізичних величин і,

зокрема, розкид похибок у переважній більшості фізичних вимірювань.

Цей розподіл можна записати і у дещо іншому вигляді, якщо ввести у формулу (3.10) квадрат середньоквадратичного відхилення $\overline{x^2}$ від рівноважного значення ($x_{\text{рівн}} = 0$). Спираючись на означення $\overline{x^2}$, проведемо такі обчислення:

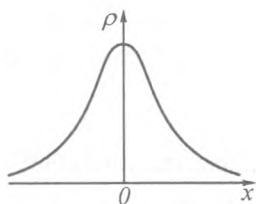


Рис. 3.2. Розподіл Гаусса для густин ймовірностей

$$\begin{aligned}\overline{x^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \rho(x) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2k}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{\beta x^2}{2k}} dx = \\ &= \sqrt{\frac{\beta}{2k}} \left(\frac{2k}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-y^2} dy = \frac{2k}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{k}{\beta},\end{aligned}$$

звідки $\beta = \frac{k}{\overline{x^2}}$. Підставляючи знайдене значення β у вираз (3.10), остаточно знаходимо:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}. \quad (3.11)$$

Величина $\sigma = \sqrt{\overline{x^2}}$ називається *дисперсією розподілу* і характеризує «розлогість» (ширину) кривої розподілу.

Оскільки з повністю ізольованими системами доводиться мати справу рідко, то доцільно розглянути флуктуації у системі, яка знаходиться у термостаті. Наприклад, це може бути частина великої найпростішої термодинамічної системи, яка, як ціле, є повністю ізольованою. Якщо перед тим, як велика система стане повністю ізольованою, квазістатично змінювати її внутрішню енергію, скажімо, при $V_{\Sigma} = \text{const}$, то із $dU_{\Sigma} = TdS_{\Sigma} - PdV_{\Sigma}$ випливає $\Delta U_{\Sigma} \approx T\Delta S_{\Sigma}$. Маючи цей результат на увазі, будемо вважати, що велика система тепер повністю ізольована. Якщо у виділений в ній підсистемі заданої фіксованої маси виникло флуктуативне відхилення від рівноваги, то це означає, що і у всій великій ізольованій системі самочинно здійснився процес відхилення від рівноваги. Отже, S_{Σ} зменшилось при U_{Σ} фіксованому (вертикальна стрілка на рис. 3.3). Але у цей же самий стан ми могли б потрапити за допомогою адіабатного квазістатичного процесу ($S_{\Sigma} = \text{const}$) шляхом збільшення U_{Σ} (горизон-

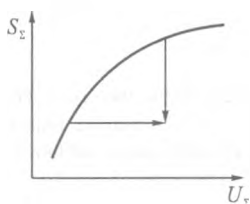


Рис. 3.3. Зміна ентропії S_{Σ} при зміні внутрішньої енергії

тальна стрілка на рис. 3.3). Але у цей же самий стан ми могли б потрапити за допомогою адіабатного квазістатичного процесу ($S_{\Sigma} = \text{const}$) шляхом збільшення U_{Σ} (горизон-

тальна стрілка на рис. 3.3). Тобто флуктуаційне зменшення ентропії всієї ізольованої системи $\Delta S_{\Sigma} < 0$ є еквівалентним деякому приросту внутрішньої енергії $\Delta U_{\Sigma} > 0$ з точністю до множника T , тобто $T(-\Delta S_{\Sigma}) = \Delta U_{\Sigma}$. Цей еквівалентний приріст внутрішньої енергії нібито здійснюється за рахунок «роботи сторонніх сил» ($A_{\text{ст}} = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$), що виконує підсистема, в якій фактично здійснюється флуктуація при постійних температурі і тиску, рівних температурі і тиску у великій системі. Отже, вираз для густини імовірності такої події запишемо так:

$$\rho \sim e^{\frac{\Delta S}{kT}} = e^{\frac{\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V}{kT}}. \quad (3.12)$$

У випадку розгляду найпростішої термодинамічної системи стан виділеної в ній підсистеми фіксованої маси повністю визначається двома незалежними параметрами, скажімо, S і V . Розклавши ΔU у подвійний ряд по ΔS і ΔV , знайдемо (індекси «0» біля символів T і P для скорочення будемо надалі опускати):

$$\begin{aligned} \Delta U - T \Delta S + P \Delta V &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 \right\} - \dots - T \Delta S \quad (3.13) \\ &+ P \Delta V \approx \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2 \right\}. \end{aligned}$$

В отриманій формулі зручно зробити перетворення, взявши до уваги очевидні рівності:

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta V,$$

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S.$$

Тоді, використовуючи

$$\Delta U - T \Delta S + P \Delta V \approx \frac{1}{2} \left\{ \Delta S \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right\} = \frac{1}{2} \{ \Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P \},$$

можемо знайти остаточний запис для густини ймовірності флуктуації:

$$\rho \sim e^{\frac{\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P}{2kT}}. \quad (3.14)$$

На основі цієї формули можна розглянути низку окремих випадків.

Нехай, наприклад, зовнішніми умовами не фіксуються T і V . Тоді їх доцільно вважати незалежними змінними, а P і S – функціями від них і записати:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

Підставляючи наведені співвідношення у вираз (3.14), отримуємо для густини ймовірності флуктуації таку наближену формулу:

$$\begin{aligned} \rho &\sim e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2} = \\ &= e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2} e^{\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Зазначимо, що, при зроблених наближеннях, ми одержали формулу для густини ймовірності флуктуацій у вигляді добутку двох співмножників, в яких фігурують окремо флуктуації температури (ΔT^2) і окремо – флуктуації об'єму (ΔV^2). Це вказує нам на те, що в цьому наближенні флуктуації температури і об'єму системи є взаємно незалежними (!), і кожна з них, зокрема, описується *гаусівською функцією* розподілу густини ймовірностей:

$$\rho(\Delta T) \sim e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2}, \quad (3.16a)$$

$$\rho(\Delta V) \sim e^{\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2}. \quad (3.16b)$$

Зіставляючи кожен з цих виразів з виразом (3.11), отримуємо значення відповідних середньоквадратичних флуктуацій:

$$\Delta T_{\text{ср}} = \sqrt{kT \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \sqrt{\frac{kT^2}{C_V}} = \sqrt{\frac{kT^2}{mc_V}} = \sqrt{\frac{kT^2}{\rho \frac{4}{3} \pi R^3 c_V}} \sim \frac{1}{R^{\frac{3}{2}}}, \quad (3.17a)$$

$$\Delta V_{\text{ср}} = \sqrt{-kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \sqrt{kT \beta_T V} = \sqrt{kT \beta_T \frac{4}{3} \pi R^3} \sim R^{\frac{3}{2}}. \quad (3.17b)$$

Із одержаних формул видно, що середня квадратична флуктуація температури (а це стосується взагалі всіх інтенсивних величин)

є пропорційною $1/R^{3/2}$. Таку ж саму залежність від розмірів системи мають і відносні флуктуації інтенсивних величин, бо середні значення інтенсивних характеристик не залежать від розмірів системи.

Коли ж йдеться про флуктуації екстенсивних величин, то середньоквадратичні їх флуктуації $\sim R^{3/2}$, а відносні відповідно $\sim R^{3/2} / R^3 = 1 / R^{3/2}$.

§ 3. Явища, які безпосередньо обумовлюються флуктуаціями

Перш за все, щоб оцінити величину флуктуацій, розглянемо флуктуації числа частинок N у виділеному об'ємі ідеального газу. Використавши рівняння стану для довільної маси m ідеального газу (1.15), запишемо для середньоквадратичної флуктуації об'єму:

$$(\Delta V_{\text{ск}})^2 = -kT \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{mRT}{\mu P} \right) \right]_T = \frac{V^2}{N}.$$

Відповідно відносна флуктуація дорівнює

$$(\delta V)^2 = \frac{(\Delta V_{\text{ск}})^2}{V^2} = \frac{1}{N}.$$

Використавши очевидну пропорцію $\frac{\overline{\Delta V^2}}{V^2} = \frac{\overline{\Delta N^2}}{N^2}$, знайдемо

$$\overline{\Delta N^2} = (\Delta N_{\text{ск}})^2 = N, \quad (3.18a)$$

$$(\delta N)^2 = \frac{1}{N}. \quad (3.18b)$$

За нормальних умов у об'ємі $V = 1 \text{ см}^3$ маємо число частинок $N = n_0 = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і відповідно $\Delta N_{\text{ск}} \approx 5 \cdot 10^9$, тобто 5000 мільйонів частинок, що здається дуже великою флуктуацією. Але, виходячи з формули для відносної флуктуації

$$\delta N = \frac{1}{\sqrt{n_0}} \approx 2 \cdot 10^{-10},$$

бачимо, що це мізерно мала флуктуація порівняно з числом частинок в одному сантиметрі кубічному за нормальних умов.

Оцінимо лінійні розміри кубічного об'єму з ідеальним газом за нормальних умов, коли в такому об'ємі мають місце вже помітні

відносні флуктуації, наприклад, $\delta N = 10\% = 0,1$. Очевидно, що в такому об'ємі знаходиться число частинок, що дорівнює

$$N = \frac{1}{(\delta N)^2} = \frac{1}{0,01} = 100 \text{ молекул.}$$

Зрозуміло, що за нормальних умов

ці 100 молекул у середньому займатимуть об'єм $V = 100 / (2,7 \cdot 10^{19}) \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, і відповідно ребро такого куба буде мати величину

$d = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-18}} \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 130 \text{ \AA}$, що є співмірним із довжиною хвилі видимого світла. Таким чином, навіть ідеальний газ за нормальних умов не є оптично однорідною речовиною.

Саме завдяки флуктуаціям кількості частинок (густини речовини, а отже, і показника заломлення світла) спостерігається ефект розсіяння світла. Інтенсивність розсіяного світла є тим більшою, чим більші відносні флуктуації густини і відповідно, чим вищою є стисливість речовини. Цей ефект є одним із прикладів оптичних проявів молекулярних явищ. Аналогічних взаємозв'язків між оптикою і молекулярною фізикою існує досить багато. Їх розгляд складає предмет окремого розділу фізики – молекулярної оптики.

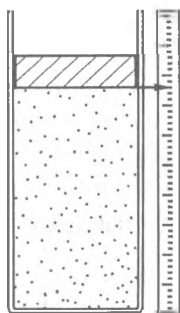


Рис. 3.4. Ілюстративна схема, яка використовується для пояснення існування межі підвищення чутливості вимірювальних приладів на прикладі вимірювання об'єму газу, який знаходиться у циліндрі з рухомих поршнем при постійному зовнішньому тиску

Наявність флуктуацій обумовлює існування межі на шляху раціонального підходу до подрібнення ціни поділок вимірювальних приладів. Розглянемо це питання на конкретному прикладі – встановленні раціональної межі подрібнення поділок на шкалі відліку положення поршня при вимірюваннях об'єму циліндра, в якому знаходиться один моль ідеального газу під постійним зовнішнім тиском (рис. 3.4). На основі вище отриманих формул можна записати:

$$\frac{\Delta l_{\text{ск}}}{l} = \frac{\Delta V_{\text{ск}}}{V} = \frac{1}{\sqrt{N_A}}, \text{ або } \Delta l_{\text{ск}} = \frac{l}{\sqrt{N_A}}.$$

Зрозуміло, що робити ціну поділки шкали меншою за середнє квадратичне відхилення стрілки (показчика) немає рації, якщо тільки не ставити перед собою завдання спеціального вивчення саме флуктуацій.

Третім прикладом явища, що є безпосередньо обумовленим флуктуаціями, є *броунівський рух* – самочинне переміщення частинок пилу, які знаходяться в завислому стані всередині рідини. Цей рух має характер тремтіння частинки майже на одному місці. Воно обумовлюється тим, що в об'ємчиках, співмірних з розмірами

пилинки і розташованих симетрично обабіч частинки пилу, флуктуативні відхилення значення тиску в кожний момент часу є різними. Результируюча (різницева) сила тиску, яка діє на пилінку, приводить до її зміщення. В наступний момент часу ця результируюча сила тиску буде спрямованою в якийсь інший бік та матиме інше абсолютне значення, і частинка пилу зміститься в іншому напрямку і на іншу відстань. Оскільки флуктуації сили тиску з різних боків пилинки не скорельовані і миттєве значення результируючої сили тиску ні за величиною, ні за напрямком ніяк не обумовлюється її характеристиками у попередній момент часу, то кожне зміщення броунівської частинки має випадковий характер.

Наявність броунівського руху є яскравим підтвердженням кінетично-атомістичних уявлень про будову речовини, зокрема уявлень про внутрішню будову рідини.

Теорію броунівського руху розроблено на початку ХХ століття незалежно *Ейнштейном* і *Смолуховським*. Її елементарний варіант складається з трьох частин. Перша, чисто описова частина, полягає у такому.

Якщо фіксувати положення завислої малої частинки через рівні проміжки часу і з'єднувати ці точки прямими відрізками, то у просторі утвориться деяка ламана лінія (рис. 3.5). Треба мати на увазі,

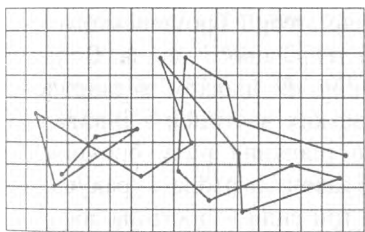


Рис. 3.5. Типовий вигляд траєкторії броунівської частинки

що в дійсності між двома послідовними зафіксованими положеннями броунівської частинки остання реально рухається не по прямій, а знову ж по складній зигзагоподібній траєкторії, яка у більш дрібному масштабі повторює фігуру, схожу на представлену на рис. 3.5. Тут ми вперше стикаємося із явищем самоподібності. Такі структури (зокрема

відрізки «траєкторії» броунівської частинки) називаються *фракталами*. Останнім часом фрактальні структури широко вивчаються і використовуються для пояснення багатьох різних фізичних явищ.

Будемо відмічати через рівні проміжки часу положення броунівської частинки вздовж якогось певного напрямку, наприклад, вздовж осі x -ів. Очевидно, що через n кроків результируюче зміщення

буде становити $x_n = \sum_{i=0}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)$. Піднесемо цю рівність до ква-

драту і усереднимо за часом:

$$\overline{x_n^2} = \sum_{i=0}^{n-1} \overline{(x_{i+1} - x_i)^2} + \sum_{j \neq i=0}^{n-1} \overline{(x_{i+1} - x_i)(x_{j+1} - x_j)}.$$

Оскільки зміщення $(x_{i+1} - x_i)$ та $(x_{j+1} - x_j)$ є взаємонезалежними, то другий доданок дорівнює нулю і залишається $\overline{x_n^2} = \sum_{i=0}^{n-1} \overline{(x_{i+1} - x_i)^2}$. Очевидно, що при заданих зовнішніх умовах $\overline{(x_{i+1} - x_i)^2}$ є деякою сталою величиною (не залежною від значення індексу «і»), наприклад, рівною «а». Тоді $\overline{x_n^2} = an$, або якщо замінити n на $t/\Delta t$, $\overline{x_n^2} = \frac{a}{\Delta t}t$, що зручно записати як

$$\overline{x_n^2} = 2Dt. \quad (3.19)$$

Величину D називають коефіцієнтом дифузії броунівських частинок. Важливо зазначити, що при розгляді броунівського руху без наявності постійно діючої на броунівську частинку зовнішньої сили немає сенсу говорити про середню швидкість переміщення, бо середній квадрат зміщення є пропорційним часу. Цей результат добре узгоджується з дослідом.

Дві наступні частини елементарної теорії броунівського руху мають вже характер мікроскопічної теорії цього явища. Вони мають на меті розкрити зміст величини D шляхом встановлення зв'язку коефіцієнта дифузії броунівських частинок з іншими характеристиками системи. Складемо рівняння руху броунівської частинки, записавши для неї другий закон Ньютона з урахуванням того, що на частинку можуть діяти три сили – постійна зовнішня сила X , наприклад, сила тяжіння, сила тертя, яка, звичайно, є пропорційною миттєвій швидкості, і нерегулярна флуктуативна результуюча сила тиску $f(t)$. Запишемо рівняння руху частинки для певного напрямку, наприклад, для осі x -ів:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = X - b \frac{dx}{dt} + f(t),$$

або

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} = X + f(t). \quad (3.20)$$

В окремому випадку переміщення під дією лише двох сил – зовнішньої постійної сили ($X = \text{const}$) та сили тертя – встановиться рівномірний рух із швидкістю

$$v_x = \frac{dx}{dt} = vX, \quad (3.21)$$

де $v = \frac{1}{b}$ — рухливість частинки.

У третій частині теорії з метою спрощення будемо вважати, що зовнішня постійна сила є відсутньою ($X = 0$), але наявна нерегулярна флуктуативна сила $f(t)$.

Помноживши рівняння (3.20) на x , отримаємо:

$$xm \frac{d^2 x}{dt^2} + xb \frac{dx}{dt} = xf(t). \quad (3.22a)$$

Застосуємо такі очевидні перетворення:

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) \text{ та } \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{x^2}{2} \right) = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + x \frac{d^2 x}{dt^2},$$

які дають змогу записати:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{x^2}{2} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + b \frac{d}{dt} \left(\frac{x^2}{2} \right) = xf(t). \quad (3.22b)$$

Усереднимо цей вираз за часом (що є еквівалентним усередненню по всьому ансамблю частинок) і врахуємо те, що середнє значення від похідної дорівнює похідній від середнього значення. Тоді можна записати:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}) - m \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} + \frac{b}{2} \frac{d}{dt} \overline{x^2} = \overline{xf(t)}. \quad (3.23)$$

Безпосередньо видно, що, завдяки взаємозалежності зміщення x і нерегулярної сили $f(t)$, в правій частині рівності маємо нуль.

Оскільки із першої частини теорії випливає, що $\overline{x^2} = 2Dt$, то перший доданок у лівій частині зникає, а останній зводиться до величини bD . Другий же доданок лівої частини, згідно із законом про рівномірний розподіл енергії по механічних ступенях вільності, дорівнює kT . Таким чином, маємо: $-kT + bD = 0$, або $D = \frac{kT}{b}$,

і остаточно:

$$\overline{x^2} = 2 \frac{kT}{b} t. \quad (3.24)$$

Якщо у експерименті положення броунівської частинки фіксується у тривимірному просторі, то, спираючись на рівність

$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{\overline{r^2}}{3}$, запишемо $\overline{r^2} = 6 \frac{kT}{b} t$. Далі, припускаючи, що броунівська частинка сферична і що для сили опору можемо застосовувати формулу Стокса:

$$f_F = 6\pi \frac{d}{2} \eta v,$$

де d – діаметр броунівської частинки, η – коефіцієнт в'язкості, v – швидкість частинки, отримаємо:

$$6\overline{r^2} = 6 \frac{kT}{6\pi \frac{d}{2} \eta} t = 2 \frac{kT}{\pi d \eta} t. \quad (3.25)$$

Порівнюючи формулу (3.24) з виразом (3.19), знаходимо:

$$D = kT v = kT \frac{1}{b} = \frac{kT}{3\pi d \eta}. \quad (3.26)$$

Знайдений зв'язок між коефіцієнтом дифузії броунівських частинок і рухливістю носить назву *співвідношення Ейнштейна*. До речі, видно, що коефіцієнт дифузії броунівських частинок і коефіцієнт в'язкості оточуючого середовища є обернено пропорційними, а не прямо пропорційними, як коефіцієнти дифузії і в'язкості газів (див. наступний розділ).

Використовуючи формули теорії броунівського руху (наприклад, формулу (3.25), чи (3.24)) і експериментально визначаючи залежність середнього квадрата зміщення броунівської частинки від часу, можемо знайти константу Больцмана k і далі обчислити число Авогадро N_A . Це другий спосіб знаходження числа N_A , запропонований Перреном (див. ще §7 другого розділу).

§ 4. Нові тенденції, урахування флуктуацій у теорії

Постановка нових задач впливає безпосередньо з викладеного вище матеріалу, зокрема з того, де робились ті чи інші наближення при розрахунках. Фактично були розглянуті тільки малі флуктуації. В природі ж існують ситуації, коли флуктуації істотно (катастрофічно!) нарастають, і вже не можна обмежуватись першими членами розкладу, наприклад, у формулах типу (3.8а) чи (3.13). Врахування цієї обставини повинно привести до істотно уточнених закономірностей, зокрема до виявлення взаємного впливу флуктуацій інтенсивних величин на флуктуації екстенсивних характеристик речовини. Далі зовсім не обов'язково, щоб

ентропія саме аналітично залежала від інших характеристик системи, флуктуації яких вивчаються. *Неаналітичність* може привести, зокрема, до відсутності симетрії при відхиленнях системи від положення рівноваги.

У цьому розділі були розглянуті лише флуктуації макроскопічних характеристик системи в цілому. Тільки побічно було сказано про локальні відхилення значень параметрів від середніх їх значень по координаті у просторі. На сьогодні створено теорії, в яких враховується і просторова, і часова дисперсії флуктуацій. Щоправда, і тут здебільшого обмежуються розглядом тільки малих флуктуацій. При збільшенні флуктуативних відхилень виникає явище кореляції флуктуацій. На основі цих ідей виникла і розвивається флуктуативна теорія фазових перетворень. У цій теорії розглядаються флуктуації напівмікроскопічних характеристик систем, таких як «параметр порядку». На основі врахування взаємодії електромагнітного поля з локально неоднорідною речовиною, в якій наявні значні *флуктуативні неоднорідності*, зроблені перші вдалі кроки на шляху побудови коректної теорії розсіяння світла. На черзі побудова подібних теорій для розсіяння нейтронів та інших ядерних частинок, що має теоретичне і практичне значення.

Зроблено тільки перші кроки у напрямі залучення понять про фрактали до розгляду флуктуативних утворень. На нашу думку, цей шлях обіцяє привести до перегляду, принаймні, істотних уточнень, багатьох теоретичних побудов щодо флуктуативної кінетики зародження нової фази при фазових перетвореннях.

Розділ четвертий

ОСНОВИ ФІЗИЧНОЇ КІНЕТИКИ ГАЗІВ*

У попередніх розділах ми в основному розглядали рівноважні стани термодинамічних систем і вивчали їхні характеристики, які називаються рівноважними властивостями. Якщо ми і вдавались до розгляду якихось процесів, то для спрощення припускали, що вони настільки повільні (див. § 1 першої частини), що їх можна вважати квазістатичними, або навіть квазірівноважними. Тепер ми перейдемо до розгляду більш складних випадків, у яких система не буде знаходитись в рівноважному стані. Навіть тоді, коли в системі реалізується стаціонарний стан (наприклад, незмінний із часом розподіл температур або концентрацій розчиненої речовини, що підтримуються відповідними процесами в оточуючому середовищі), в ній будуть протікати на молекулярному рівні певні процеси, вивченням яких і займається фізична кінетика. Такі процеси називають ще *явищами переносу*. Ці ж кінетичні процеси супроводжують і неквазістатичні необоротні термодинамічні процеси.

Найпростішими явищами переносу є дифузія, внутрішнє тертя (або в'язкість) і теплопровідність. Добре відомо з повсякденної практики, що запах пахучої речовини поширюється з кінцевою і досить незначною швидкістю. Цей же факт можна підтвердити за допомогою досліду, схематично зображеного на рис. 4.1.

У широку і високу скляну посудину встановлено приблизно такої ж висоти скляну трубку, на яку в деяких місцях наклеєні папірці, просякнуті розчином фенолфталеїну. У верхній частині приладу на перехресті із двох дртинок покладено вату, змочену аміаком.

* Кінетика – вчення, в якому досліджуються явища, що змінюються з часом.

Пара цієї речовини є легшою за повітря і «не тоне» у ньому, тобто не виникає турбулентне перемішування. Тим часом молекули пари аміаку поступово потрапляють у все більш низькі шари повітря, про що свідчить поява забарвлення смужок паперу, яке з'являється внаслідок хімічної реакції між фенолфталеїном і аміаком. Звичайно, якби пара аміаку була важчою за повітря, то виникло б просто турбулентне перемішування. Таке перемішування спостерігається, наприклад, якщо в посудину зі свічкою «залити» газ CO_2 : при наливанні CO_2 полум'я свічки гасне (рис. 4.2).

Повільне переміщення молекул одного сорту серед молекул іншого сорту не може бути поясненим у межах моделі суміші ідеальних газів, згідно якої час поширення молекул будь-якого типу оцінюється відношенням характерних розмірів посудини до середньої швидкості відповідних молекул. Цей час, обчислений за допомогою виведеної раніше

формули $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ (див. форму-

лу 2.18), виявляється набагато меншим, ніж реально спостережуваний у досліді час поширення запаху. Отже, зрозуміло, що для пояснення кінетичних явищ в газах треба удосконалювати модель газу.

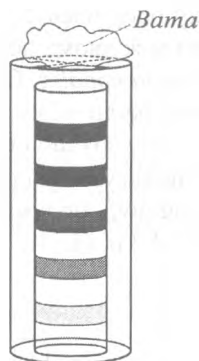


Рис. 4.1. Дослід, який ілюструє дифузійне поширення молекул пари амоніаку у повітрі

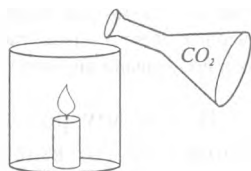


Рис. 4.2. Дослід «гасіння свічки», який демонструє конвективне переміщення (переливання) газу CO_2 , що є важчим за повітря, у склянку, де горить свічка

§ 1. Довжина вільного пробігу молекул газу в моделі твердих сфер

Припустимо, що молекулу можна уявити як абсолют-но пружне тверде тіло сферичної форми з діаметром d . Якщо, крім того, вважати, що між молекулами немає сил притягання, а сили відштовхування повністю зводяться до сил пружності при співвударі, то приходимо до моделі «твердих сфер». На відміну від моделі ідеального газу (системи матеріальних точок, в якій молекули літають без будь-яких перешкод від однієї стінки посудини до іншої) у моделі твердих сфер мають місце зіткнення між молекулами, і траєкторія руху кожної молекули стає подібною до траєкторії

руху броунівської частинки (рис. 3.5). Віддаль, яку пролітає молекула між двома послідовними зіткненнями, називається *довжиною вільного пробігу*. Очевидно, що у різних молекул та й у однієї і тієї ж молекули можуть бути і більші, і менші довжини вільного пробігу. Тому зручно скористатись поняттям середньої довжини вільного пробігу, яку прийнято позначати літерою λ . Щоб визначити її величину, подумки випрямимо реальну траєкторію молекули (рис. 4.3 а, б).

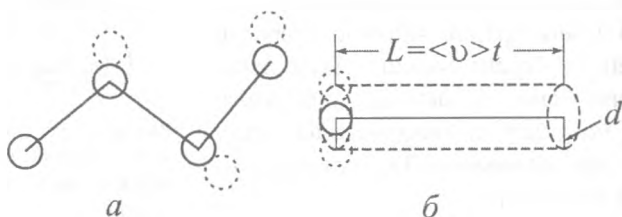


Рис. 4.3. Схема для підрахунку середньої довжини пробігу молекул λ у моделі твердих сфер: а – реальна траєкторія молекули, б – спрямлена траєкторія, навколо якої побудовано циліндр із площею поперечного перерізу $\sigma = \pi d^2$

При цьому розглядувана молекула ніби летить із середньою швидкістю $\langle v \rangle$ вздовж осі колового циліндра з площею основи $\sigma = \pi d^2$. За час Δt вона проходить шлях $L = \langle v \rangle t$ і стикається з усіма молекулами, центри яких потрапляють усередину циліндра, об'єм якого

$$V = \pi d^2 \langle v \rangle t = \sigma L. \quad (4.1)$$

Якщо вважати, що всі інші молекули, крім розглядуваної, знаходяться у стані спокою, то розглядувана молекула на шляху $L = \langle v \rangle t$ зіткнеться з іншими молекулами

$$Z' = \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t n \text{ разів}, \quad (4.2)$$

де n – чисельна концентрація молекул газу, що складається з односторонніх молекул (молекул з однаковими d). Урахування руху всіх молекул дещо збільшує число зіткнень, і воно дорівнює

$$Z = Z' \sqrt{2} = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle \Delta t. \quad (4.3)$$

Відповідно, середній проміжок часу τ між двома послідовними зіткненнями дорівнюватиме:

$$\tau = \frac{\Delta t}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle}. \quad (4.4)$$

За допомогою цих формул можна легко знайти середню довжину вільного пробігу молекул λ :

$$\lambda = \frac{L}{Z} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle \Delta t} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}, \quad (4.5)$$

де $\sigma = \pi d^2$ – поперечний перетин розсіяння.

Очевидно, що за допомогою подібних обчислень можна також знайти значення середньої довжини вільного пробігу молекул певного одного сорту серед суміші молекул двох (або більшого числа) сортів:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{1}{2}} \pi d_{1,2}^2 n_2 + \sqrt{2} \pi d_1 n_1}, \quad (4.6a)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}} \pi d_{1,2}^2 n_1 + \sqrt{2} \pi d_2^2 n_2}, \quad (4.6b)$$

$$\text{де } d_{1,2} = \frac{d_1 + d_2}{2}.$$

Використовуючи вираз (4.5), легко обчислимо λ за нормальних умов, наприклад, для молекул водню ($d = 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$):

$$\lambda = \frac{1}{1/4 \cdot 3 \cdot 10^{-16} \cdot 2,7 \cdot 10^{19}} \approx \frac{1}{10^4} \text{ см} = 10^{-3} \text{ мм},$$

що набагато перевищує середню віддаль між молекулами (приблизно в тисячу разів, див. розд. 2, § 1). Це пояснюється тим, що молекули, завдяки їхньому малому розміру найчастіше пролітають, не стикаючись. У свою чергу, велике значення величини λ пояснює, чому молекулярно-кінетична теорія, побудована на моделі ідеального газу ($d = 0$), дає результати, які непогано описують рівноважні властивості реальних розріджених газів.

Значення середньої довжини вільного пробігу (див. формулу (4.5)) залежить від тиску і температури, оскільки $n = \frac{P}{kT}$.

У нашій моделі при $T = \text{const}$, середня довжина вільного пробігу є обернено пропорційною тиску $\left(\lambda \sim \frac{1}{P}\right)$. Наприклад, при зниженні

тиску до $P = 10^{-3}$ тор, що відповідає відкачуванню газу до, так званого, форвакууму (попереднього вакууму), довжина вільного пробігу λ зростає в 10^6 разів, тобто досягає десятків сантиметрів. При

фіксованому тиску λ є пропорційною температурі T за рахунок того, що збільшення середньої швидкості руху молекул при підвищенні температури доводиться компенсувати для забезпечення $P = \text{const}$ зменшенням значення n – чисельної концентрації молекул.

Як і у випадку розподілу молекул газу за швидкостями існує певний розподіл молекул газу за довжинами вільного пробігу.

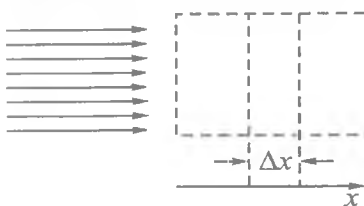


Рис. 4.4. Ідея уявного експерименту по перевірці закону розподілу молекул направленого потоку за довжинами вільного пробігу

Щоб скласти уявлення про такий розподіл, розглянемо подумки такий експеримент (рис. 4.4). Нехай молекулярний пучок (колектив молекул, що рухаються паралельно певному напрямку (наприклад, паралельно осі x) в абсолютному вакуумі, де у молекул зіткнень немає) потрапляє в область простору, заповнену газом із таких же молекул. Зрозуміло, що з початкового числа

молекул N_0 на кожному малому відрізку шляху Δx через зіткнення буде вибувати якесь число молекул. Число молекул, що вибули, буде, очевидно, тим більшим, чим більше молекул долетіло до початку відрізка Δx і чим довшим є відрізок Δx . Отже,

$$-dN \sim Ndx. \quad (4.7)$$

Із аналізу розмірностей ясно, що коефіцієнт пропорційності має бути оберненим до характерної довжини l , тобто:

$$-\frac{dN}{N} = \frac{dx}{l}. \quad (4.8)$$

Взявши означений інтеграл від початку входу пучка до якоїсь довільної точки шляху, знайдемо:

$$N = N_0 e^{-\frac{x}{l}}. \quad (4.9)$$

Щоб знайти l , обчислимо середню довжину вільного пробігу молекул у нашому схематичному досліді. Тут вона трактується як середній шлях, який проходить молекула від моменту входу в газове середовище до першого зіткнення з молекулами газу. За визначенням:

$$\lambda = \sum x_i p_i = \int_0^{\infty} x d\rho(x), \quad (4.10)$$

де $d\rho(x)$ – це ймовірність того, що молекула пройде саме шлях x або що вона вийде із початкового потоку N_0 на відрізку $(x + dx) - x$. Очевидно, що:

$$d\rho = \frac{-dN}{N_0} = e^{-\frac{x}{l}} \frac{dx}{l}, \quad (4.11)$$

Тоді

$$\begin{aligned} \lambda &= \int_0^{\infty} x e^{-\frac{x}{l}} d\left(\frac{x}{l}\right) = \int_0^{\infty} y e^{-y} dy = \\ &= l \left\{ -y e^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy \right\} = l \left\{ 0 - e^{-y} \Big|_0^{\infty} \right\} = l. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Таким чином, остаточно в описаному нами досліді:

$$N = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}. \quad (4.13)$$

Одержане експоненціальне зменшення кількості частинок із відстанню можна експериментально підтвердити за допомогою реального експерименту (рис. 4.5), що більш-менш точно відтворює розглянутий вище уявний експеримент. На відміну від подібного експерименту, розглянутого нами раніше (рис. 2.4), у даному досліді в апараті створюють деякий тиск, такий, щоб середня довжина вільного пробігу була порядку довжини балона. За величиною осаду на поверхнях екранів роблять висновок про частку молекул, що пройшли шлях від входу у отвір першої діафрагми до певного екрану-діафрагми. Експериментальна крива (рис. 4.6) підтверджує формулу (4.13).

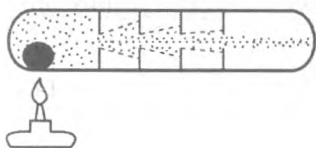


Рис. 4.5. Схема реального експерименту для перевірки закону розподілу молекул направленного потоку за довжинами вільного пробігу

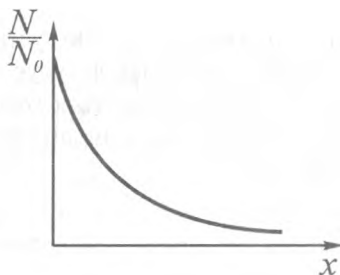


Рис. 4.6. Зменшення відносного значення направленного потоку молекул N/N_0 при збільшенні x

§ 2. Явище дифузії у газах

Кількісні вимірювання явища поширення молекул одного сорту серед молекул іншого сорту можна проводити різними способами. Спочатку схематично опишемо одну із можливих

постановок відповідного експерименту і проаналізуємо основні закономірності, властиві явищу дифузії. Якщо дві пробірки заповнити різними газами і розташувати їх вертикально одна над другою так, як показано на рис. 4.7 (при цьому важливо, щоб у нижній пробірці був на початку газ із більшою густиною), то після усунення перегородки між пробірками в їхньому,

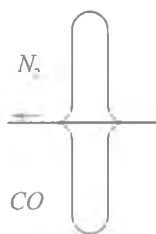


Рис. 4.7. Ідеалізована постановка експерименту зі спостереження нестационарної концентраційної дифузії у газах

тепер вже спільному, об'ємі починається процес поступового вирівнювання концентрацій молекул кожного сорту, а отже, і відносної концентрації. З досліду випливає, що в переважній більшості випадків в першому наближенні кількість молекул певного сорту ΔN_k , що проходить через площадку ΔS площини, розташованої перпендикулярно до напрямку найшвидшої зміни концентрації усіх молекул (у нас цей напрямок є паралельним вертикалі осі z), може бути обчисленою за формулою емпіричного закону Фіка:

$$\Delta N_k = -D \frac{dn_k}{dz} \Delta S \Delta t. \quad (4.14a)$$

Помноживши і ліву, і праву частини цієї формули на величину маси однієї молекули k -го сорту, знаходимо еквівалентний запис:

$$\Delta M_k = -D \frac{d\rho_k}{dz} \Delta S \Delta t, \quad (4.146)$$

де $\rho_k = n_k m$ є парціальною густиною газу даного сорту.

В обох формулах фігурує один і той же множник пропорційності D , який називається *коефіцієнтом дифузії*. Обом формулам можна надати дещо іншого вигляду, якщо ввести густину потоку частинок:

$$i_{N_k} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N_k}{\Delta S \Delta t}; \quad (4.15a)$$

і густину потоку речовини

$$i_{M_k} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta M_k}{\Delta S \Delta t}. \quad (4.15.6)$$

З використанням густин потоків формули (4.14a) та (4.146) записуються у вигляді:

$$i_{N_k} = -D \text{grad} n_k; \quad (4.16a)$$

$$i_{M_k} = -D \text{grad} \rho_k. \quad (4.166)$$

Вони мають назву *законів Фіка у диференціальній формі*. Якщо закони *Фіка* у звичайній (інтегральній) формі зручно використовувати для опису і розгляду явищ дифузії, коли $\frac{dn_k}{dz}$ (або $\frac{dp_i}{dz}$) не

змінюється з часом, тобто коли ми маємо справу зі стаціонарним станом системи, то у диференціальній формі закон *Фіка* є придатним до розгляду і більш складних задач нестационарної дифузії.

Проаналізуємо фізичний зміст коефіцієнта дифузії D . Якщо закон *Фіка* у диференціальній формі порівняти із законом *Ома*, також записаним у диференціальній формі $i_q = -\sigma \text{grad} \Delta u$, видно, що коефіцієнт D є аналогом питомої електропровідності речовини σ .

За одиницю коефіцієнта дифузії D приймається коефіцієнт дифузії такої системи, в якій при $\text{grad} n_k = 1$ виникає густина потоку частинок $i_k = 1$.

Легко побачити, що коефіцієнт дифузії D є розмірною величиною. Розмірність його можна встановити з інтегральної форми закону *Фіка*:

$$[D] = \frac{[M]}{[M][t] \left[\frac{\Delta \rho}{\Delta x} \right]} = \frac{M}{L^2 t \frac{M}{L^3 L}} = \frac{L^2}{t}.$$

Відповідно до розмірності коефіцієнта дифузії D , вибирають різні його значення у різних системах одиниць, зокрема, в системі СІ одиницею коефіцієнта дифузії є $1 \text{ м}^2/\text{с}$, а у фізичній системі СГС – $1 \text{ см}^2/\text{с}$. Ці одиниці спеціальних назв не одержали.

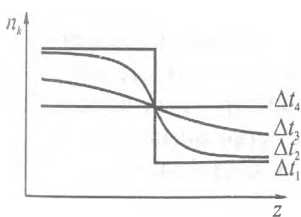


Рис. 4.8. Розподіли концентрації важкої компоненти n_k з висотою z через різні проміжки часу Δt після початку дифузійного нестационарного експерименту ($\Delta t_1 < \Delta t_2 < \Delta t_3 < \Delta t_4$)

будь-який момент часу одержувати значення чисельної концентрації якогось одного з компонентів газової суміші, то очевидно, що експериментально можна одержати серію кривих розподілу цього компонента суміші по висоті z (рис. 4.8). Кожну з таких експери-

На основі формул закону *Фіка* отримують робочі формули для описання дифузії у різних конкретних ситуаціях, зокрема в теорії приладів, призначених для вимірювання коефіцієнтів дифузії. Всі експериментальні методи визначення D можна умовно розділити на три групи: *нестационарні*, *стаціонарні* і *квазістаціонарні*. В нестационарних методиках використовується ідея, що випливає з рис. 4.7. Якщо вказану ідею доповнити приладом, за допомогою якого можна в

ментальних кривих можна порівняти зі знайденим на основі інтегрування диференціального рівняння нестационарної дифузії

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = D \frac{\partial n_k}{\partial z^2} \text{ наближенням (у наближенні нескінченних розмірів}$$

приладу) виразом:

$$n_k(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \frac{1}{2\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{(\xi-z)^2}{4Dt}} d\xi, \quad (4.17)$$

де $f(\xi)$ – початковий розподіл концентрації n_k .

У результаті такої процедури і отримують чисельне значення D у конкретній суміші у конкретних умовах експерименту, тобто для

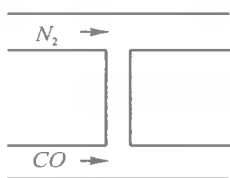


Рис. 4.9. Схема дослідів з реалізації стаціонарної концентраційної дифузії

конкретних значень тиску і температури суміші.

У зв'язку зі складнощами, які пов'язані з використанням способів визначення локальних значень n_k одночасно в багатьох точках приладу, здавалося б, що більш простим є застосування для знаходження D стаціонарного методу, ідею якого можна побачити на рис. 4.9. У цьому методі капіляром з'єднано дві трубки, по яких прокачують різні гази.

Таким чином, забезпечується сталість (фіксованість) значень n_k на кінцях капіляра упродовж всього часу проведення експерименту,

а це, в свою чергу, обумовлює незмінність значень $\frac{dn_k}{dz}$, тобто

незалежність градієнта концентрації газової суміші в капілярі від часу та від координати. Якщо тепер визначити кількість молекул, наприклад, газу CO , які пройшли через капіляр, то за допомогою інтегрального запису закону Фіка можна легко визначити коефіцієнт D суміші у заданих умовах дослідів. Складність методу обумовлюється тим, що для визначення ΔN_k треба досліджувати великі об'єми газу, в яких міститься відносно мало молекул саме того сорту газу, що нас цікавить.

Вказані ускладнення на шляху реалізації строго нестационарних і строго стаціонарних методів зумовили появу методів, в яких реалізується деякий проміжний варіант.

До кінців капіляра приєднують два великих балони з різними газами A та B (рис. 4.10). За невеликий проміжок часу в капілярі встановлюється практично постійний градієнт концентрації суміші, і надалі відбувається процес майже стаціонарної дифузії. Для її кількісного вимірювання необхідно проаналізувати концентрації

газових сумішей, які утворюються в обох балонах. Хоч це досить великі об'єми газів, але значно менші, ніж ті, з якими доводиться мати справу у строго стаціонарних методах. Замкнутість об'єму приладу, заповненого газом, приводить до додаткових ефектів, які потрібно враховувати, але які ми тут аналізувати не будемо.

У результаті численних дослідів із вимірювання коефіцієнтів дифузії у різних газових сумішах було відкрито деякі загальні закономірності і характерні риси цього явища в газах. Здебільшого чисельне значення D коливається в межах $(0,1 \div 1,0)$ см/с. При фіксованій температурі коефіцієнт дифузії змінюється обернено пропорційно до тиску, а при фіксованому тиску $D \sim T^n$, де $n > 1$. Крім того, виявляється, що локальне значення коефіцієнта дифузії D практично не залежить від локального значення співвідношення між компонентами газової суміші. Розглянувши процес дифузії у чисто макроскопічному плані, перейдемо до мікроскопічного його трактування.



Рис. 4.10. Апарат із двох колб, з'єднаних капіляром, для проведення квазістаціонарного експерименту з вивчення концентраційної дифузії у газах

§ 3. Елементарна молекулярно-кінетична теорія дифузії газів

На сьогодні розроблено більш-менш строгі теорії кінетичних процесів у газах. Ці теорії досить складні. Поряд з ними існує низка теорій, які базуються на спрощених моделях і використовують спрощений математичний апарат. Ми розглянемо один із варіантів таких спрощених теорій дифузії у газах.

Будемо припускати, що модель твердих сфер адекватно відображає дійсність. Для початку розглянемо поведінку тільки молекул одного k -го сорту. Припустимо також, що наявність $\text{grad} n_k \neq 0$ не змінює максвелівського розподілу за швидкостями, більше того, ми взагалі не будемо враховувати розподіл молекул за швидкостями, тобто будемо вважати, що у всіх молекул швидкість за абсолютною величиною дорівнює середній швидкості $\langle v_k \rangle = \langle |v_k| \rangle$. Не будемо враховувати розподіл молекул за довжинами вільного пробігу, вважатимемо, що всі молекули мають довжину вільного пробігу, що дорівнює λ_k .

Виберемо систему координат так, щоб вісь z була спрямованою вдовж вектора $\text{grad} n_k$. Для обчислення величини переносу молекул

певного (k -го) сорту через площадку ΔS на площині, перпендикулярній осі z (рис. 4.11), скористаємось раніше виведеною формулою для числа ударів молекул газу об одиницю поверхні посудини за одиницю часу $\nu = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$ (2.6). Очевидно, що за час Δt через площадку ΔS знизу вгору проходить число молекул k -го сорту:

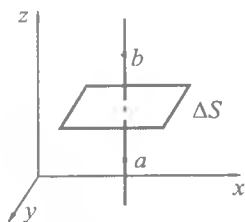


Рис. 4.11. Схема, яка використовується при побудові наближеної мікроскопічної теорії явищ переносу в газах

$$\Delta N_{k,a} = \frac{1}{4} n_{k,a} \langle v_k \rangle \Delta S \Delta t,$$

де $n_{k,a}$ — значення концентрації молекул в області, віддаленій від нашої площини вздовж осі z на відстань, яку проходить у даному напрямку кожна молекула після останнього зіткнення до наступного зіткнення, яке може відбутися відразу після проходження молекулою згаданої площини. Було показано, що ця область у середньому є віддаленою від вибраної

площини на $\frac{2}{3} \lambda_k$. Отже, точки «а» та «b» на рис. 4.11 знаходяться

на віддалі одна від другої $2 \frac{2}{3} \lambda_k = \frac{4}{3} \lambda_k$. Аналогічно обчислюється кількість молекул k -го сорту, які за час Δt проходять через ту ж площадку ΔS згори вниз:

$$\Delta N_{k,b} = \frac{1}{4} n_{k,b} \langle v_k \rangle \Delta S \Delta t.$$

Результуюче число частинок k -го сорту, яке переноситься через площадку ΔS за час Δt , очевидно, дорівнює різниці $\Delta N_k = \Delta N_{k,a} - \Delta N_{k,b}$, яку легко обчислити, припускаючи, що між точками «а» та «b» $\text{grad} n_k \approx \text{const}$.

$$\begin{aligned} \Delta N &= -\frac{1}{4} \langle v_k \rangle \Delta S \Delta t (n_{k,b} - n_{k,a}) = -\frac{1}{4} \langle v_k \rangle \Delta S \Delta t \cdot 2 \frac{2}{3} \lambda \frac{dn_k}{dz} = \\ &= -\frac{1}{3} \lambda \langle v_k \rangle \Delta S \Delta t \text{grad} n_k. \end{aligned}$$

Порівнюючи цей вираз, отриманий на основі молекулярно-кінетичних уявлень, з макроскопічною формулою (законом Фіка (4.15а)) знаходимо вираз для коефіцієнта дифузії:

$$D_k = \frac{1}{3} \lambda_k \langle v_k \rangle. \quad (4.18)$$

Нагадаємо, що реально явище дифузії здійснюється в суміші різносортних молекул, наприклад, у бінарній газовій суміші. Вище ми поки що розглянули абстрактну ситуацію, коли в однокомпонентному газі якимось чином підтримується сталий за часом і незмінний за координатою $\text{grad} n_k = \text{const} (\neq 0)$ за умови, що $\langle v_k \rangle$ також не залежить ні від z , ні від t , а це означає, що і температура є сталою по всьому об'єму та не змінюється з часом. Таку ситуацію реально створити неможливо, бо конвективне перемішування відразу зруйнує утворений перепад чисельної густини молекул.

Перейдемо до розгляду більш реальної ситуації – ізобарно-ізотермічної дифузії у бінарній суміші газів. Подивимось спочатку, до чого приводить вимога незалежності тиску суміші газів від координати. Виходячи з $P = (n_1 + n_2)kT = \text{const}$ видно, що із вимоги $\frac{dP}{dz} = 0$ випливає $\frac{dn_2}{dz} = -\frac{dn_1}{dz}$. Тобто в ізобарно-ізотермічній системі (без конвективного перемішування) створення градієнта концентрації молекул одного сорту обов'язково супроводжується виникненням рівного за величиною і оберненого за знаком градієнта концентрації молекул іншого сорту. Це забезпечує незалежність суми $n_1 + n_2$, а отже, і тиску від координати.

Наявність у системі одночасно і $\frac{dn_1}{dz} \neq 0$, і $\frac{dn_2}{dz} \neq 0$, очевидно, викликає появу дифузійних потоків частинок різного сорту у взаємно протилежних напрямках. На перший погляд, здавалося б, що густини цих дифузійних потоків мають бути рівними за абсолютною величиною $\left| \frac{\Delta N_1}{\Delta S \Delta t} \right| = \left| \frac{\Delta N_2}{\Delta S \Delta t} \right|$. Але тоді, на основі раніше одержаної формули, слід чекати виконання рівності $\lambda_1 \langle v_1 \rangle = \lambda_2 \langle v_2 \rangle$, що, в загальному випадку, не повинно здійснюватись, тому що можна, скажімо, підібрати різні молекули з порівняно близькими розмірами (і тоді $\lambda_1 \approx \lambda_2$), але з різними масами. Завдяки цьому за умови теплової рівноваги, їхні середні швидкості $\langle v_i \rangle$ будуть різними. Це протиріччя вказує на те, що ми не врахували якусь принципово важливу деталь. Нерівність суто дифузійних потоків обумовлює появу об'ємного руху суміші з такою швидкістю, щоб результуючі потоки точно компенсувались один одним, або щоб:

$$\frac{\Delta N_1^*}{\Delta S \Delta t} + \frac{\Delta N_2^*}{\Delta S} = 0.$$

Оскільки густина макроскопічного потоку частинок певного сорту, очевидно, дорівнює добутку відповідної парціальної кон-

центрації і швидкості макропотoku ($n_k v_m$), то умовою стаціонарності буде:

$$\frac{N_1}{\Delta S \Delta t} + n_1 v_m + \frac{\Delta N_2}{\Delta S \Delta t} + n_2 v_m = 0. \quad (4.19)$$

З цієї умови можна визначити v_m . Дійсно, підставивши в (4.19) вираз $\frac{\Delta N_k}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} \lambda_k \langle v_k \rangle \frac{dn_k}{dz}$ (де $k = 1, 2$), знаходимо:

$$v_m = \frac{1}{3(n_1 + n_2)} [\lambda_1 \langle v_1 \rangle - \lambda_2 \langle v_2 \rangle] \frac{dn_1}{dz}. \quad (4.20)$$

Тоді реально спостережувана в лабораторній системі координат густина потоку частинок $i_{1,2}$ першого сорту всередині газової суміші, яка складається як із «своїх» частинок, так і з частинок іншого сорту, буде становити:

$$\begin{aligned} i_{1,2} &= \frac{\Delta N_1^*}{\Delta S \Delta t} = \frac{\Delta N_1}{\Delta S \Delta t} + n_1 v_m = -\frac{\lambda_1 \langle v_1 \rangle}{3} \frac{dn_1}{dz} + n_1 \frac{\lambda_1 \langle v_1 \rangle - \lambda_2 \langle v_2 \rangle}{3(n_1 + n_2)} \frac{dn_1}{dz} = \\ &= -\frac{1}{3} \left[\frac{n_2}{n_1 + n_2} \lambda_1 \langle v_1 \rangle + \frac{n_1}{n_1 + n_2} \lambda_2 \langle v_2 \rangle \right] \frac{dn_1}{dz} = \\ &= -\frac{1}{3} [c_2 \lambda_1 \langle v_1 \rangle + c_1 \lambda_2 \langle v_2 \rangle] \frac{dn_1}{dz}, \end{aligned}$$

звідки

$$D_{1,2} = \frac{1}{3} [c_2 \lambda_1 \langle v_1 \rangle + c_1 \lambda_2 \langle v_2 \rangle]. \quad (4.21)$$

Проаналізуємо одержаний результат.

1) Із симетрії формули (4.21) відносно індексів випливає, що $D_{1,2} = D_{2,1}$.

2) Зрозуміло, що в лабораторній системі координат має місце результуючий ефект, який алгебраїчно складається із молекулярної дифузії, що відбувається на тлі макроскопічного потоку всієї системи і потоку частинок, який обумовлюється цим макропотокom. Вказані два ефекти настільки тісно пов'язані між собою, що їх іноді недоцільно розділяти.

3) Для подальшого аналізу необхідно у формулу (4.21) підставити значення середніх швидкостей і значення середніх довжин вільного пробігу молекул обох сортів. Існує думка, що для випадку дифузії, на відміну від інших явищ переносу, при обчисленнях λ_1 і λ_2 треба враховувати зіткнення тільки між молекулами різного сорту, тобто замість формул (4.6 а,б) використовувати вирази:

$$\lambda_1^* = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^{1/2} n_2 \pi d_{1,2}^2} \text{ та } \lambda_2^* = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2} n_1 \pi d_{1,2}^2}. \quad (4.22 \text{ а, б})$$

Відповідні нескладні обчислення дають:

$$D_{2,1} = \frac{1}{3(n_1 + n_2) \pi d_{1,2}^2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} = D_{1,2}. \quad (4.23)$$

Безпосередньо із формули (4.23) видно, що коефіцієнт дифузії не залежить від координати $D_{2,1} = D_{1,2} \neq f(z)$, а отже, від відносної концентрації одного із компонентів. Тому при зменшенні відносної концентрації одного із компонентів його *слідовий (граничний) коефіцієнт дифузії* буде мати таке ж значення.

Із експериментальних даних випливає, що слідові коефіцієнти дифузії дещо відрізняються від коефіцієнтів дифузії компонентів суміші при помірних концентраціях. Взагалі існує незначна залежність коефіцієнтів дифузії від концентрації. Деякі дослідники вважають, що ці результати можна отримати, якщо використувати у випадку дифузії формули (4.6 а, б), а не вирази (4.22 а, б).

4) Користуються ще так званим *коефіцієнтом дифузії радіоактивної мітки*. Мається на увазі спостереження дифузії малих домішок радіоактивного ізотопу якогось одного із компонентів у практично однорідній суміші будь-якої концентрації. Коли ж концентрація суміші змінюється так, що в ній фактично залишаються тільки молекули компонента, які з хімічної точки зору тотожні молекулам радіоактивної мітки, то говорять про *самодифузію* цього компонента. У такій ситуації $m_1 \approx m_2$ і $d_1 = d_2 = d_{1,2}$. Враховуючи ще, що $n_1 \rightarrow 0$ ($c_1 \rightarrow 0$), а $n_2 \rightarrow n$ ($c_2 \rightarrow 1$), отримуємо

$$D_{1,2} \rightarrow D_{2,2} = \frac{1}{3} \lambda_2^* \langle v_2 \rangle, \text{ що збігається з формулою (4.18). У випадку, коли в суміші за рахунок зміни її концентрації залишаються практично тільки молекули іншого сорту (відмінного за хімічною природою від радіоактивної мітки), то коефіцієнт дифузії радіоактивної мітки прямує до значення відповідного слідового коефіцієнта дифузії.}$$

ку, коли в суміші за рахунок зміни її концентрації залишаються практично тільки молекули іншого сорту (відмінного за хімічною природою від радіоактивної мітки), то коефіцієнт дифузії радіоактивної мітки прямує до значення відповідного слідового коефіцієнта дифузії.

Слід сказати, що термін «*радіоактивна мітка*» на сьогодні дещо застарів. За допомогою розсіяння повільних нейтронів можна слідкувати за дифузією деяких нерadioактивних ізотопів. У такий спосіб Булавіним Л. А. вивчалась дифузія молекул D_2O у солевих розчинах звичайної води.

5) Подібна до самодифузії ситуація реалізується і в тому випадку, коли вдається підібрати компоненти газової суміші, молекули яких мають приблизно однакові маси і майже однакові геометрич-

ні розміри. Зокрема, прикладом такої системи є суміш газів CO і N_2 .

б) У випадку, коли $m_1 \gg m_2$, із виразу (4.23) можна отримати формулу:

$$D_{1,2} = \frac{1}{3n\pi d_{1,2}^2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_2}}, \quad (4.24)$$

яка описує дифузію легких «швидких» молекул серед важких майже нерухомих частинок.

7) Безпосередньо із формули (4.23) випливає, що $D_{1,2} \sim \frac{1}{P}$, оскільки $n_1 + n_2 = \frac{P}{kT}$, тобто коефіцієнт дифузії збільшується при зменшенні тиску, що добре узгоджується з дослідними даними.

8) У зв'язку з тим, що середні швидкості є пропорційними кореню квадратному із абсолютного значення температури, то теоретично $D_{1,2} \sim \sqrt{T}$ при $n_1 + n_2 = \text{const}$ і $D_{1,2} \sim T^{3/2}$ при $P = \text{const}$, але дослід дає більш сильну залежність від температури. Щоб пояснити цю розбіжність і усунути її, необхідно, крім сил відштовхування (у використаній моделі твердих сфер вони неявно враховані тим, що молекулам приписується певний розмір), врахувати ще і сили притягання. Наявність сил притягання приводить до викривлення траєкторії молекули «1», яка рухається повз молекулу «2» (рис. 4.12).

Якщо без сил притягання зіткнення мало б місце лише тоді, коли «прицільна відстань» p була б меншою за діаметр молекул ($p < d$), то ефект викривлення траєкторії може привести до зіткнення і при $p = d + \delta$, де $\delta > 0$. З позицій моделі твердих сфер «включення» сил притягання приводить ніби до розбухання молекул, і $d \rightarrow d + \Delta = d_{ef}$. Цілком зрозуміло, що цей ефект повинен залежати від температури. При одних і тих же силах взаємодії більш «швидкі» молекули, тобто молекули газу, який має більшу температуру, будуть рухатись за менш викривленими відносними траєкторіями. Відповідні обчислення дають вираз $d_{ef}^2 = d^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)$, тоді середня довжина вільного пробігу молекул має вигляд:

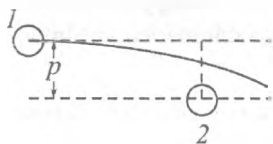


Рис. 4.12. Вплив сил міжмолекулярного притягання на траєкторію руху молекули 1 відносно молекули 2

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi}nd^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \quad (4.26)$$

де C – характеристика «інтенсивності» сил міжмолекулярного притягання.

Ефект впливу взаємного притягання молекул уперше був розглянутий *Сюзерлендом*. Тому множник $\left(1 + \frac{C}{T}\right)$ називають поправкою *Сюзерленда*, а сталу C – константою *Сюзерленда*.

9) На прикладі явища дифузії ми ознайомились із моделлю твердих сфер (без сил притягання) і з моделлю *Сюзерленда*, в якій припускається, що газ складається з твердих абсолютно пружних сферичних частинок з $m \neq 0$, $d \neq 0$, між якими діють сили притягання.

З досліджень дифузії, в першу чергу із вимірів коефіцієнтів самодифузії, можна отримати відомості про розміри молекул та їхню взаємодію, тобто розв'язувати обернену задачу. Для цього, очевидно, треба обов'язково вивчити вплив температури на значення коефіцієнтів дифузії. На жаль, виміри коефіцієнтів дифузії не вдається здійснити з належною точністю, і тому вказану обернену задачу звичайно не розв'язують.

§ 4. Внутрішнє тертя в газах

Поряд із сухим тертям (яке, звичайно, вивчають у механіці), що виникає при переміщенні одного твердого тіла вдовж поверхні іншого, існують ситуації, коли між поверхнями твердих тіл є проміжок, заповнений рідиною чи газом. Відповідно, в рідині

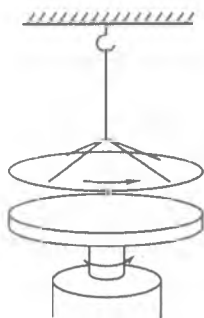


Рис. 4.13. Дослід, який демонструє наявність внутрішнього тертя (переносу імпульсу в газах)

чи газі виникає так зване *внутрішнє тертя*, яке також гальмує переміщення одного твердого тіла відносно іншого. Наявність внутрішнього тертя в газах можна продемонструвати за допомогою такого досліду (рис. 4.13). Коли нижній диск за допомогою мотора починає обертатись, то верхній, який підвішено на гнучкому підвісі, повертається на деякий кут. Отже, явно існує тенденція зменшення відносної швидкості переміщення дисків, тобто є від'ємне прискорення, а отже, і сила тертя.

Для спрощення розгляду дослідних фактів із внутрішнього тертя зручно уявити

дві нескінченні взаємно паралельні площини, що розташовані на відстані Δl одна від одної (рис. 4.14а), простір між якими заповнений газом, причому одна площин рівномірно переміщується відносно іншої. З досліду випливає, що для підтримання рівномірного переміщення однієї пластини, наприклад, верхньої відносно нижньої, необхідно до кожної одиниці площі обох пластин у взаємно протилежних напрямках прикласти силу, величина якої є пропорційною відносній швидкості переміщення пластин і обернено пропорційною віддалі між ними.

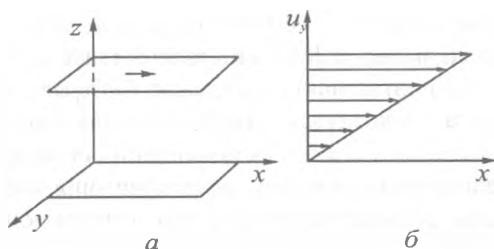


Рис. 4.14. Ілюстрації до молекулярної теорії внутрішнього тертя: а – схема розташування двох безмежних взаємно паралельних площин, які переміщуються одна відносно одної, б – зображення розподілу швидкостей шарів газу або рідини, що знаходяться між пластинами при переміщенні верхньої пластини відносно нижньої зі сталою швидкістю

Такий взаємозв'язок між силою і відносною швидкістю має місце при ламінарній течії, тобто коли в газі не виникають завихрення.

Отже, при рівномірному відносному переміщенні пластин сила тертя F_T дорівнює:

$$F_T = \eta \Delta S \frac{\Delta u_y}{\Delta l}, \quad (4.27)$$

де коефіцієнт пропорційності η називається *коефіцієнтом динамічної зсувної в'язкості*. Він залежить від природи газу, тиску і температури.

Якщо поставити експеримент з визначення швидкостей шарів газу, розташованих на різних віддальх від тієї чи іншої пластини, то при ламінарній течії знайдемо лінійну залежність величини швидкості від координати z (рис. 4.14б) і взаємну паралельність всіх векторів швидкості. Природно, виникає гіпотеза про існування сил тертя між кожними двома поруч розташованими нескінченно тонкими шарами газу – *сил внутрішнього тертя*. Очевидно, що ці сили повинні описуватись формулою, аналогічною формулі (4.27). Відповідний вираз був запропонований *Ньютоном*:

$$F_T = \eta \Delta S \frac{du_y}{dz}. \quad (4.28)$$

У цій емпіричній формулі коефіцієнт η фігурує як деякий параметр, величину якого необхідно знаходити дослідним шляхом для кожного конкретного газу і за певних зовнішніх умов. Природа коефіцієнта внутрішнього тертя (коефіцієнта зсувної динамічної в'язкості) розкривається молекулярно-кінетичною теорією.

Зазначимо, що за одиницю коефіцієнта зсувної динамічної в'язкості приймається в'язкість такої речовини, у якій виникає сила тертя в одну одиницю на одиницю площі при перепаді швидкості також в одну одиницю на одиниці довжини. Коефіцієнт в'язкості є розмірною величиною. Його розмірність легко знайти на основі виразу (4.27):

$$[\eta] = \frac{[F_\tau]}{[S] \left[\frac{v}{l} \right]} = \frac{[M][a]}{[l^2] \left[\frac{l}{tl} \right]} = \frac{M \frac{L}{l^2}}{L^2 \frac{1}{t}} = \frac{M}{Lt} \quad (4.29)$$

Очевидно, що вибір одиниці коефіцієнта в'язкості і її назви буде різним у різних системах одиниць. Наприклад, у системі СГС одиницею коефіцієнта динамічної в'язкості є $1 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с}) = 1 \text{ пуаз}$, назва якої підкреслює роль *Пуазейля* у вивченні внутрішнього тертя.

На основі формули *Ньютон* проводиться обчислення сил тертя у всіх ситуаціях, де реалізується ламінарна течія у ньютонівських середовищах. Зокрема, на її основі виводяться робочі формули для *приладів*, за допомогою яких *вимірюються коефіцієнти в'язкості* – *будуються теорії віскозиметрів*. На практиці застосовується багато різних типів віскозиметрів, але в кожному з них реалізується, як правило, один із таких конструктивних принципів:

- 1) відносне обертання співвісних дисків чи циліндрів;
- 2) відносне коливання співвісних дисків чи циліндрів;
- 3) коливання заповненого досліджуваною речовиною циліндра («відерка») у вакуумі;
- 4) переміщення досліджуваної речовини через циліндричний капіляр – метод *Пуазейля*;
- 5) переміщення твердого тіла заданої форми (здебільшого кулеподібної) у досліджуваному середовищі – метод *Стокса*.

У випадку вивчення газів частіше всього використовуються ті чи інші різновиди «коливних» методів.

Основні експериментальні результати вивчення коефіцієнта динамічної в'язкості газів за умов, близьких до нормальних, можна підсумувати так. Характерним (типовим) числовим значенням коефіцієнта динамічної в'язкості є в'язкість повітря за нормальних

умов, яка становить 0,018 сантипуаз. Коефіцієнт динамічної в'язкості газів у досить широких межах зміни тиску залишається практично сталим при фіксованій температурі, а при фіксованому тиску (чи фіксованій концентрації молекул) динамічна в'язкість газів майже лінійно зростає з температурою (рис. 4.15).

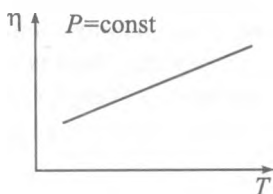


Рис. 4.15. Схематичне зображення температурної залежності коефіцієнта в'язкості газу η при $P = \text{const}$

Механізм в'язкості газів з точки зору їхньої внутрішньої будови можна усвідомити, якщо взяти до уваги те, що в результаті хаотичного поступального руху молекул деякі з них переміщуються із шару газу з певною величиною складової швидкості u_y , спрямованої у сусідній шар, який рухається з дещо іншою, наприклад, меншою швидкістю, і, стикаючись з молекулами цього шару, намагаються його прискорити. Навпаки, інші молекули, «за-

літаючи» у шар газу, що рухається з більшою спрямованою швидкістю, гальмують його. Такий механізм передачі молекулами імпульсу від одного шару речовини до іншого називають *кінетичним механізмом в'язкості*.

Для обчислення коефіцієнта внутрішнього тертя, обумовленого цим механізмом, можна використати модель твердих сфер і прийняти такі ж самі спрощуючі припущення, як і при побудові молекулярно-кінетичної теорії дифузії. Очевидно, що для густин потоків молекул знизу і згори (рис. 4.10) слід використати аналогічні формули, тобто $N_a = \frac{1}{4} n_a \langle v_a \rangle$ і $N_b = \frac{1}{4} n_b \langle v_b \rangle$, в яких тепер $n_a = n_b = n$ і, оскільки передбачається ізотермічність, то $\langle v_a \rangle = \langle v_b \rangle = \langle v \rangle$. Відмінність між частинками, що пройшли площадку ΔS (рис. 4.11) знизу і згори, полягає у тому, що вони «несуть з собою» величини спрямованого вдовж осі y імпульсу, бо у відповідних шарів газу різна макроскопічна швидкість є різною $u_{y,a} \neq u_{y,b}$. Отже, $\Delta P_{y,a} = \Delta N m u_{y,a} \neq \Delta N m u_{y,b} = \Delta P_{y,b}$, і результуюче перенесення імпульсу дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta P_y &= \Delta P_{y,a} - \Delta P_{y,b} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t m [u_{y,a} - u_{y,b}] = \\ &= \frac{1}{4} n \langle v \rangle m \Delta S \Delta t \left[-\frac{du_y}{dz} 2\lambda \frac{2}{3} \right] = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m \Delta S \Delta t \frac{du_y}{dz}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Отже, прискорююча сила, що діє на кожний шар газу, дорівнює:

$$F = \frac{\Delta P_y}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m \Delta S \frac{du_y}{dz},$$

а сила тертя відповідно дорівнює

$$F_\tau = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho \Delta S \frac{du_y}{dz}. \quad (4.31)$$

Порівнюючи одержаний вираз з емпіричною формулою (4.28), знаходимо, що

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho. \quad (4.32)$$

Для аналізу отриманого результату зручно переписати його, підставивши значення λ , $\langle v \rangle$ і ρ :

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} n m = \frac{1}{3} \frac{m}{\pi d^2} \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}}. \quad (4.33)$$

Тепер зрозуміло, що, завдяки скороченню множника n – чисельної концентрації молекул, коефіцієнт зсувної динамічної в'язкості газів у широких межах зміни тиску залишається сталим. Для пояснення реальної температурної залежності в'язкості газів необхідно, як і у випадку розгляду дифузії, врахувати сили міжмолекулярного притягання, тобто перейти принаймні до використання моделі *Сюзерленда*.

Із експериментальних даних із температурної залежності η , як і даних з дифузії, можна знайти мікрохарактеристики d і C . Оскільки коефіцієнт зсувної в'язкості газів можна виміряти із значно вищою точністю (порядку десятих частин відсотка), то саме з цих даних, звичайно, і знаходять газокінетичний діаметр та константу *Сюзерленда*.

На закінчення зазначимо, що із формули (4.30), записаної у вигляді:

$$j_{P_y} = \frac{\Delta P_y}{\Delta S \Delta t} = -\eta \frac{du_y}{dz}, \quad (4.34)$$

впливає фізичний зміст η , як коефіцієнта провідності для направленої частини імпульсу молекул.

§ 5. Явище теплопровідності в газах

Класичною схемою постановки досліду для спостереження явища теплопровідності у текучих середовищах (газах і рідинах) та в твердих тілах є створення перепаду температури

у напрямку товщини плоского шару досліджуваного тіла (рис. 4.16). У випадку текучих тіл пластинки з різною температурою, які задають перепад температури, розташовуються горизонтально, і температуру нижньої пластини вибирають дещо нижчою за температуру верхньої пластини, щоб усунути можливість виникнення конвекції. З цією ж метою різницю температур вибирають

незначною $\left(\frac{T_2 - T_1}{\langle T \rangle} \ll 1 \right)$.

Досліди приводять до висновку, що кількість тепла δQ , переданого від більш нагрітої пластинки до більш холодної, є пропорційною часу спостереження Δt , площі поперечного перетину (перпен-

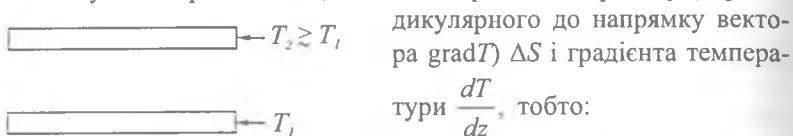


Рис. 4.16. Типове розміщення деталей приладу «плоского шару» для вивчення теплопровідності газів

$$\delta Q = -\alpha \frac{dT}{dz} \Delta S \Delta t. \quad (4.35)$$

Це інтегральна форма запису закону Фур'є, в якій α є коефіцієнтом теплопровідності. Ввівши густину потоку тепла:

$$i_Q = \lim_{\Delta S \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta S \Delta t},$$

легко знайдемо диференціальну форму запису закону Фур'є:

$$i_Q = -\alpha \text{grad} T. \quad (4.36)$$

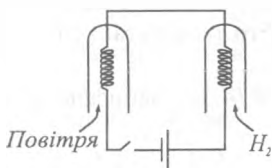


Рис. 4.17. Схема досліду, який ілюструє залежність теплопровідності від сорту газу. Дві однакові спіралі розжарювання включаються послідовно в електричне коло. Пробірки, в яких розташовуються спіралі, заповнюються різними газами (одна повітрям, а друга – воднем). У затемненому приміщенні чітко спостерігається різниця кольорів у розжарених спіралей

Як і у розглянутих вище явищах переносу (дифузії і внутрішнього тертя), макроскопічне описання теплопровідності оперує величиною α як характеристикою речовини, яку необхідно знайти експериментально. Очевидно, що α залежить від природи речовини і зовнішніх умов. Вплив сорту газу на його теплопровідність можна продемонструвати дослідом, схему якого наведено на рис. 4.17.

За одиницю коефіцієнта теплопровідності α приймається теплопровідність такої системи, в якій при $\text{grad} T = 1$ виникає густина по-

току тепла $i_Q = 1$. Коефіцієнт теплопровідності є величиною з розмірністю:

$$[\alpha] = \frac{[I][l]}{[S][l][T]} = \frac{[Q]}{[l]} \frac{1}{[l][T]} = \frac{[N]}{[l][T]}. \quad (4.37)$$

Відповідно до розмірності, одиниці α є різними у різних системах одиниць, зокрема, в системі СІ одиницею коефіцієнта теплопровідності є $1 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$.

На основі формул (4.35) і (4.36) проводяться розрахунки всіх конкретних випадків теплопровідності. Зокрема, закон Фур'є лежить в основі побудови теорії приладів, призначених для вимірювання коефіцієнтів теплопровідності різних тіл. Всі експериментальні методи визначення α поділяються перш за все на *стаціонарні* і *нестационарні*. І у тій, і в іншій групі існує поділ приладів за формою середовища, теплопровідність якого вивчається. Досить часто використовуються *стаціонарні* методи, які, крім класичної геометрії плоского шару (рис. 4.16), застосовують ще геометрію коаксіальних циліндрів (різновидність її – метод нагрітої нитки) та геометрію концентричних сфер. *Нестационарні* методики вимірювання α дуже схожі на нестационарні методи визначення коефіцієнта дифузії. Спочатку на основі закону Фур'є, записаного у диференціальній формі (4.36), виводиться рівняння нестационарної теплопровідності:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{1}{\rho c} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right],$$

де ρ – густина речовини; c – теплоємність. Потім це рівняння інтегрується з урахуванням геометрії приладу, граничних і початкових умов. Шляхом порівняння отриманих таким чином теоретичних залежностей $T = T(x, y, z, t)$ з відповідними експериментальними даними знаходять коефіцієнт $\alpha \frac{1}{\rho c}$, який називають *температуро-провідністю*.

Потім, знаючи із незалежних вимірювань густину речовини ρ і теплоємність c , обчислюють теплопровідність α . До *нестационарних* методів належать і методики, в основу яких покладено дослідження поширення теплових хвиль.

Результати експериментів із дослідження теплопровідності газів свідчать про те, що за нормальних умов характерним числовим значенням теплопровідності є значення, отримане, наприклад, для аргону, у якого $\alpha = 0,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Коефіцієнт теплопровідності газів не змінюється при зміні тиску в досить широких межах. Підвищення температури при

$P = \text{const}$ або $\rho = \text{const}$ приводить до практично лінійного зростання теплопровідності (рис. 4.18).

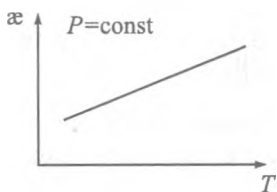


Рис. 4.18. Схематичне зображення залежності теплопровідності газів κ від температури при $P = \text{const}$

При побудові «мікроскопічної» теорії теплопровідності використовуються такі самі ідеї, що і при побудові відповідних теорій дифузії та в'язкості, але, звичайно, з урахуванням особливостей переносу енергії. Тепер ми розберемо найпростіший варіант молекулярно-кінетичної теорії, в якому використаємо ті ж самі спрощуючі припущення, які використовувались у попередніх випадках.

Нехай вздовж осі z (рис. 4.11) існує градієнт температури, який не змінюється з часом і не залежить від координати z . У межах зроблених припущень, як і раніше:

$$\Delta N_a = \frac{1}{4} n_a \langle v_a \rangle \Delta S \Delta t \quad \text{і} \quad \Delta N_b = \frac{1}{4} n_b \langle v_b \rangle \Delta S \Delta t.$$

Вимога рівності густин потоків частинок (нагадаємо, що ця вимога впливає із припущення про незмінність тиску з часом у кожній точці простору) приводить до рівності:

$$n_a \langle v_a \rangle = n_b \langle v_b \rangle. \quad (4.38)$$

Із отриманої рівності (4.38) випливає, що в стаціонарній системі концентрація частинок і тиск змінюються у просторі, і у послідовній молекулярно-кінетичній теорії ці обставини треба брати до уваги. З метою спрощення ми цього робити не будемо.

Будемо в нашій наближеній теорії густину потоку частинок у будь-якому напрямку вважати рівною $\frac{1}{4} n \langle v \rangle$.

Кожна молекула несе з собою запас енергії, величина якої у межах класичної фізики визначається законом про рівномірний розподіл енергії за механічними ступенями вільності, тобто несе енергію, що дорівнює $\frac{i}{2} kT$. Отже, при наявності в газі $\text{grad} T \neq 0$ виникає потік енергії:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_a - \Delta E_b = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t \frac{i}{2} kT_a - \frac{1}{4} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t \frac{i}{2} kT_b = \\ &= -\frac{1}{4} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t \frac{i}{2} k \frac{\partial T}{\partial z} 2\lambda \frac{2}{3} = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n \frac{i}{2} k \frac{\partial T}{\partial z} \Delta S \Delta t. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Порівнюючи результат цих обчислень, виконаних на основі молекулярно-кінетичних уявлень, з макроскопічною формулою – законом Фур'є (4.35) – і пам'ятаючи, що при $V = \text{const}$ приплив внутрішньої енергії дорівнює теплоті, знаходимо $\alpha = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n \frac{i}{2} k$.

Помноживши і розділивши праву частину на масу одиниці об'єму (ρ) і взявши до уваги, що $\frac{1}{2} k n \frac{1}{\rho} = c_v$ – питома теплоємність газу при сталому об'ємі, отримуємо остаточну формулу для коефіцієнта теплопровідності газу:

$$\alpha = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho c_v. \quad (4.40)$$

Для аналізу одержаного результату його доцільно записати, підставивши значення λ і $\langle v \rangle$ та замінивши $\rho = nm$. Тоді:

$$\alpha = \frac{1}{3\sqrt{2}\pi d^2 n} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} n m c_v = \frac{m c_v}{3\sqrt{2}\pi d^2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (4.41)$$

Із одержаної формули видно, що за рахунок скорочення n (бо $\lambda \sim \frac{1}{n}$, а $\rho \sim n$) коефіцієнт теплопровідності газів у наближеній теорії не повинен залежати від тиску, і цей висновок узгоджується з дослідом. Залежність α від температури також задовільно корелює з дослідними даними при врахуванні поправки Сюзерленда і за умов, близьких до нормальних.

В принципі, із дослідних даних з температурної залежності коефіцієнта теплопровідності α можна також знаходити «мікрохарактеристики» газу (d і C), але експериментально α визначається з більшою похибкою, ніж коефіцієнт в'язкості η , і тому відповідні обчислення є малоефективними. Але важливим є те, що у випадку всіх трьох найпростіших явищ переносу ми спостерігаємо чіткий взаємозв'язок між мікрохарактеристиками газу та його макровласностями.

§ 6. Зіставлення різних явищ переносу в газах

Із проведених у попередніх параграфах наближених молекулярно-кінетичних обчислень коефіцієнтів переносу в газах можна знайти ряд співвідношень між ними, які називають *числом Шмідта*:

$$Sc = \eta (D\rho)^{-1}; \quad (4.42a)$$

$$f = \alpha(\eta c_v)^{-1}; \quad (4.426)$$

і числом Прандтля:

$$\text{Pr} = \eta c_p (\alpha)^{-1}. \quad (4.42в)$$

Останні два (комплекс Максвелла і число Прандтля) є тісно пов'язаними між собою і часто загалом називаються числом Прандтля.

На основі одержаних вище результатів знаходимо, що $Sc = 1$, $f = 1$ і $\text{Pr} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i}$. Ці висновки тільки наближено збігаються з даними експерименту, зокрема, експеримент дає $Sc \approx 0.75$. А для зв'язку теплопровідності з в'язкістю є відомою так звана *кореляція Ейкена*:

$$\alpha(\eta c_v)^{-1} = \frac{1}{4} \left(9 \frac{c_p}{c_v} - 5 \right), \quad (4.43)$$

згідно з якою для одноатомного газу ($i = 3$ і $\frac{c_p}{c_v} = \frac{i+2}{i} = 1,7$) обернене значення числа Прандтля дорівнює $\frac{1}{\text{Pr}} = 2,5$, а для двохатомного газу ($i = 5$, $\frac{c_p}{c_v} = 1,4$) воно дорівнює $\frac{1}{\text{Pr}} = 1,9$.

Для наочного зіставлення різних найпростіших явищ переносу в газах доцільно основні одержані вище формули представити у вигляді таблиці (табл. 5).

Цікаво зазначити, що в розглянутих теоріях коефіцієнти D , $\nu = \eta/\rho$ та $\alpha/\rho c_v$ є рівними між собою. Зазначимо, що коефіцієнт $\nu = \eta/\rho$ входить до ряду рівнянь гідродинаміки і називається *коефіцієнтом кінематичної в'язкості*. Якщо коефіцієнт динамічної в'язкості газів є меншим за відповідний коефіцієнт у рідин, коефіцієнт кінематичної в'язкості у газів є більшим, ніж у рідин. Ще підкреслимо, що розмірність усіх трьох коефіцієнтів D , ν та $\alpha/\rho c_v$ є однаковою і збігається з розмірністю множника пропорційності між r^2 та t у формулі броунівського руху (3.25). Це ще раз вказує на подібність між рухом молекул газу і переміщенням броунівських частинок.

Таблиця 5. Порівняння явищ переносу в газах

Феноменологічне описання		Результат розрахунку за молекулярно- кінетичною теорією	Що переноситься
Інтегральна форма	Диференціальна форма		
$\Delta N_k = -D \frac{dn_k}{dz} \Delta S \Delta t$	$i_{n_k} = -D \text{grad} n_k$	$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$	частинки
$F_T = \eta \frac{du_y}{dz} S$, або $\Delta P = -\eta \frac{du_v}{dz} \Delta S \Delta t$	$i_P = -\eta \frac{du_v}{dz}$	$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho$	направле- ний ім- пульс
$\delta Q = -\alpha \frac{dT}{dz} \Delta S \Delta t$	$i_Q = -\alpha \text{grad} T$	$\alpha = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho c_V$	енергія хаотично- го руху

§ 7. Термодифузія та поняття про інші перехресні явища переносу

Нагадаємо, що при побудові молекулярно-кінетичної теорії теплопровідності було зазначено, що вимога стаціонарності стану системи за наявності $\text{grad} T \neq 0$ з необхідністю приводить до існування $\text{grad} T \neq 0$. При нестационарному стані системи створений зовнішніми умовами $\text{grad} T$ обумовлює виникнення не тільки потоку тепла, а і появу потоків інших субстанцій, тобто виникають так звані явища переносу. Першим з числа таких перехресних явищ переносу було відкрито (до речі, спочатку теоретично) і вивчено явище *термодифузії* (яку ще називають ефектом *Sore*). Його можна реалізувати у двоколбовому апараті (рис. 4.10). На початку експерименту в усіх точках апарата температура є однаковою, і він заповнений однорідною газовою сумішшю. Потім створюється перепад температури між колбами, і через деякий час реєструється поява різниці відносних концентрацій газових сумішей, що знаходяться у різних колбах.

Феноменологічний вираз для густини термодифузійного потоку має вигляд:

$$i_{td} = \frac{D_T}{T} \text{grad} T, \quad (4.44)$$

де D_T — коефіцієнт термодифузії.

При підтриманні сталого $\text{grad} T$ у замкнутій системі (зокрема, у двоколбовому апараті) через деякий час настане динамічна рівновага — термодифузійний потік частинок буде повністю компенсуватись звичайним дифузійним потоком:

$$\frac{D_T}{T} \frac{dT}{dz} - D_{1,2} \frac{dn_k}{dz} = 0. \quad (4.45)$$

Це рівняння стаціонарної термодифузії. Саме стаціонарну ситуацію, звичайно, використовують для експериментальних визначень коефіцієнтів термодифузії.

Молекулярно-кінетична теорія термодифузії є складнішою за раніше розглянуті мікроскопічні теорії найпростіших явищ переносу, і ми її вивчати не будемо. Зазначимо тільки, що коефіцієнт D_T істотно залежить від міжмолекулярної взаємодії різносортних часточок та співвідношення їхніх мас. Завдяки цим обставинам дослідження термодифузії використовується, *по-перше*, для вивчення взаємодії між молекулами різного сорту, а *по-друге*, для розділення ізотопів.

Слідом за ефектом *Cope* був вивчений обернений до нього ефект *Дюфура*, коли внаслідок наявності $\text{grad} n_k$ виникає потік тепла. Потім були вивчені інші перехресні явища переносу. Оскільки в першому, але досить хорошому, наближенні густини потоків різних субстанцій є пропорційними градієнтам відповідних величин, то природно було припустити, що при наявності в необмеженій системі градієнтів декількох величин виникає відповідна кількість потоків різних речовин і що густина потоку кожної речовини буде виражатись сумою густин «парціальних» потоків. Наприклад, при існуванні $\text{grad} n_k$ і $\text{grad} T$ виникає потік частинок

$$i_{N_k} = -D \text{grad} n_k + \frac{D_T}{T} \text{grad} T. \text{ Аналогічно записується і густина потоку}$$

тепла. У більш загальному випадку $i_j = \sum_{l=1}^k L_{jl} X_l$, або

$$i_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 + \dots + L_{1k} X_k,$$

$$i_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + \dots + L_{2k} X_k,$$

.....

$$i_k = L_{k1} X_1 + L_{k2} X_2 + \dots + L_{kk} X_k. \quad (4.46)$$

де $L_{i,k}$ – це коефіцієнти переносу, X_i – відповідні градієнти.

Це основний закон (постулат) лінійної термодинаміки необоротних процесів. Здебільшого він збігається з результатами досліджень. Відхилення від цього закону помічено в деяких специфічних умовах.

Із запису формул (4.46) видно, що явища переносу в наближенні лінійного закону характеризуються квадратною матрицею коефіцієнтів переносу $\{L_{il}\}$. *Онзагер* довів, що ця матриця є симетричною, тобто що $L_{il} = L_{li}$.

На сьогодні лінійна теорія необоротних процесів є досить добре розробленою, і теоретики працюють над створенням нелінійної теорії.

§ 8. Явища переносу при великих розрідженнях. Ефузія

При зменшенні тиску середня довжина вільного пробігу молекул зростає і може досягти величини відстані між стінками посудини, в якій міститься газ. Коли середня довжина вільного

пробігу, розрахована за теоретичною формулою $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$, стає

більшою за відстань між стінками посудини ($\lambda_{\text{теор}} > l$), то молекули газу будуть практично без зіткнень переміщуватись від стінки до стінки, і істинна довжина їх вільного пробігу буде дорівнювати відстані між стінками посудини $l = \text{const}$. Якщо формально для характеристики явищ переносу застосувати вище виведені формули для D , η і κ , то залежність цих коефіцієнтів від тиску істотно зміниться. Тепер вже коефіцієнт дифузії D не залежатиме від тиску, а коефіцієнти в'язкості η і теплопровідності κ виявляться прямо пропорційними тиску, бо у формули для цих двох величин

множником є $\rho = \frac{\mu P}{RT}$. Цей формальний висновок відображає реалі

ьну зміну поведінки «коефіцієнтів переносу». Зокрема, залежністю $\kappa \sim P$ користуються на практиці, коли при відкачці зменшують теплопровідність між стінками посудин Дьюара (рис. 4.19).

Підкреслимо ще раз, що стан ультрарозрідження визначається не певним значенням

тиску, а співвідношенням $\frac{\lambda_{\text{теор}}}{l}$. Завдяки цьо-

му в дуже дрібних порах пористої речовини стан ультрарозрідженості настає вже при атмосферному тиску, і це разом з іншими обставинами обумовлює хороші теплоізоляційні властивості пористих матеріалів.

Поки що ми одержали деякі позитивні висновки щодо транспортних властивостей ультрарозрідженого газу, формально використавши для D , η і κ вирази, що були теоретично виведені на основі уявлень, які не прийнятні в даній ситуації. Нагадаємо, що при виведенні припускалося існування зіткнень між молекулами газу. Тому якісний збіг висновків із наших формальних міркувань

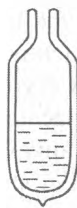


Рис. 4.19. Схематичний переріз посудини Дьюара

швидше слід віднести до випадковості, аніж вважати його строго теоретично обґрунтованим. У дійсності перехід до стану ультра-розрідженості супроводжується істотними якісними змінами механізму самих явищ переносу. Проілюструємо це твердження на прикладі явища переносу тепла від більш гарячої пластинки до більш холодної ультрарозрідженим газом (рис. 4.20).

Нехай для спрощення міркувань і обчислень температура більш гарячої пластинки T_2 дорівнює температурі стінок посудини. Крім того, будемо припускати, що зовнішні боки пластинок добре теплоізововані і в оточуючому просторі

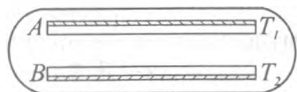


Рис. 4.20. Схема дослідження стаціонарного перенесення енергії від більш гарячої до більш холодної пластини ультрарозрідженим газом

температура газу обумовлюється температурою стінок балона T_2 . Для розгляду процесу теплопередачі ультрарозрідженим газом нам доведеться дещо уточнити модель процесу взаємодії молекул газу із твердими тілами – пластинками 1 і 2 та стінками посудини. Ми змушені відмовитись від припущення про пружний удар молекул

об стінку, бо таке припущення анулює механізм теплопередачі від твердого тіла до газу. Будемо вважати, що газова молекула, яка щойно провзаємодіяла з поверхнею твердого тіла, відскакує від неї

з середньою енергією поступального руху $\langle \epsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT$, де T – тем-

пература поверхні тіла, від якого «відбилась» молекула газу. Для спрощення міркувань будемо припускати, що у молекул немає інших ступенів вільності, крім поступальних.

Унаслідок зроблених припущень ми повинні вважати, що між пластинками 1 та 2 газ ніби складається з двох сортів молекул – більш «гарячих» і більш «холодних». Для обчислення тиску такого «двохкомпонентного» ультрарозрідженого газу можна використа-

ти закон *Дальтона* $P = \frac{1}{3} n_1 m \langle v_1^2 \rangle + \frac{1}{3} n_2 m \langle v_2^2 \rangle$. Із умов стаціонарності процесу випливає, що

$$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle. \quad (4.47a)$$

Аналогічно із вимоги рівності густин потоків частинок із області між пластинками в оточуючий їх простір і в зворотному напрямку знаходимо:

$$n_1 \langle v_1 \rangle + n_2 \langle v_2 \rangle = n \langle v_2 \rangle, \quad (4.47b)$$

де n – чисельна концентрація молекул газу за межами пластинок.

Поєднуючи (4.47а) та (4.47б), отримуємо

$$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle = \frac{n \langle v_2 \rangle}{2}. \quad (4.48)$$

Повертаючись до обчислень тиску газу між пластинками знаходимо:

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{3} m n_2 \langle v_2^2 \rangle + \frac{1}{3} m n_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{3} m n_2 \langle v_2 \rangle^2 \frac{3\pi}{8} + \frac{1}{3} m n_1 \langle v_1 \rangle^2 \frac{3\pi}{8} = \\ &= \frac{m}{3} n_2 \langle v_2 \rangle \left[\langle v_2 \rangle + \frac{n_1 \langle v_1 \rangle}{n_2 \langle v_1 \rangle} \langle v_1 \rangle \right] \frac{3\pi}{8} = \frac{m}{3} \frac{n \langle v_2 \rangle}{2} [\langle v_2 \rangle + \langle v_1 \rangle] \frac{3\pi}{8} = \\ &= \frac{m}{3} \frac{n \langle v_2 \rangle}{2} \langle v_2 \rangle \left[1 + \frac{\langle v_2 \rangle}{\langle v_1 \rangle} \right] \frac{3\pi}{8} = \frac{m}{3} \frac{n}{2} \langle v_2 \rangle^2 \frac{3\pi}{8} \left[1 + \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} \right] = \\ &= \frac{m}{3} \frac{n}{2} \langle v_2 \rangle \left[1 + \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}} \right] = \frac{1}{3} m n \langle v_2^2 \rangle \frac{1 + \sqrt{T_1/T_2}}{2} = P_0 \frac{1 + \sqrt{T_1/T_2}}{2}, \end{aligned} \quad (4.49)$$

де P_0 – тиск газу за межами пластинок.

З одержаної формули видно, що при $T_1 = T_2$ тиск газу між пластинками $P = P_0$, а при $T_1 > T_2$ тиск між пластинками виявляється більшим.

Наведені вище обчислення тільки якісно і наближено вірно відображають дійсність. Із них випливає висновок, що сили тиску як на гарячу, так і на холодну пластинку з боку газу, який знаходиться між ними, є однаковими. Це суперечить як досліду, так і нашим вихідним припущенням, згідно з якими від більш гарячої пластинки молекули газу відскакують з більшою швидкістю, тобто одержують більший імпульс, а отже, і стінці передають також більший імпульс. Саме тому на більш гарячу стінку ультрарозріджений газ створює більшу силу тиску, ніж на холодну. Це так званий радіаційний ефект. Його наявність заважала на перших порах *Лебедєву* експериментально виміряти тиск світла.

У приладі *Лебедєва* в глибокому вакуумі знаходилося на підвісі перехрестя. На кінцях перехрестя розміщувались дзеркальця, кожне з яких з протилежного боку було чорним (рис. 4.21). Із електромагнітної теорії світла випливає, що тиск на дзеркальну поверхню повинен бути удвічі більшим, ніж на абсолютно чорну. *Лебедєв* сподівався за кутом закручування перехрестя з дзеркальцями зафіксувати і визначити експериментально тиск світла. Але чорні поверхні, поглинаючи світло, дещо нагріваються і на них діє більший

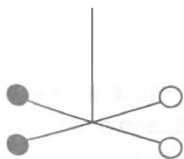


Рис. 4.21. Крильчатка *Лебедєва*

радіаційний тиск, ніж на дзеркальні поверхні. Напрямок повороту перехрестя залежить від співвідношення обох ефектів. Оскільки величина радіаційного ефекту залежить від концентрації молекул ультрарозрідженого газу, то, поступово збільшуючи розрідження, *Лебедєву* вдалося перейти від тисків, де превалює радіаційний ефект, до тисків, де явно превалює тиск світла, і перехрестя стало закручуватись в належному напрямку.

Зменшення тиску газу і перехід його в ультрарозріджений стан змінює також і характер переміщення газу по трубах з радіусом $r_{\text{тр}}$. За звичайних умов ($\lambda < r_{\text{тр}}$) та незначному перепаді тиску на кінцях труби виникає ламінарна гідродинамічна течія, яка підкоряється закону *Ньютона* (4.28). Якщо труба є циліндричною, то зручно використати в задачі осьову симетрію і ввести циліндричну систему координат. У цій системі координат сила тертя, яка діє на бічну поверхню подумки виділеного циліндра текучої речовини з радіусом r ($0 \leq r \leq r_{\text{тр}}$) та довжиною твірної l запишеться таким чином:

$$F_{\tau} = \eta \frac{du_y}{dr} 2\pi r l.$$

Для стаціонарності потоку необхідно, щоб сила тертя дорівнювала різниці сил тиску на основи виділеного нами циліндра, а саме $F_{\tau} = (P_1 - P_2)\pi r^2$. Прирівнюючи праві частини рівностей, знаходимо таке диференціальне рівняння:

$$du_y = \frac{P_1 - P_2}{2l\eta} r dr$$

Проінтегрувавши це рівняння в межах від поверхні труби ($r = r_{\text{тр}}$ і $u_y = 0$) до довільної точки всередині труби, отримуємо:

$$u_y = \frac{P_1 - P_2}{4l\eta} (r_{\text{тр}}^2 - r^2). \quad (4.50)$$

Отже, кожний нескінченно тонкий циліндричний шар речовини рухається зі своєю швидкістю, яка квадратично залежить від радіуса r .

Якщо на початку припустити, що на шляху переміщення певної маси текучої речовини у тонкому шарі із зони більшого тиску у зону з меншим тиском речовина не розширюється (таке припущення є більш справедливим для рідин), то, записавши для величини елементарної маси очевидну рівність $dM = \rho u_y \Delta t 2\pi r dr$, підставивши в неї значення швидкості (4.50) і проінтегрувавши в межах $0 \leq r \leq r_{\text{тр}}$, знайдемо так звану *формулу Пуазейля*:

$$\Delta M = \rho \frac{P_1 - P_2}{l} \frac{\pi r_{\text{тр}}^4}{8\eta} \Delta t, \quad (4.51)$$

за якою можна розрахувати масу текучої речовини, що протікає через поперечний перетин циліндричної труби за час Δt . Ця формула широко використовується у випадку рідин. Коли ж йдеться про гази, які стискаються значно краще, ніж рідини, то під густиною ρ слід розуміти середнє по трубі значення густини газу, яке можна легко обчислити, припускаючи справедливність рівняння Менделєєва–Клапейрона:

$$\langle \rho \rangle = \frac{\mu \langle P \rangle}{RT} = \frac{\mu}{RT} \frac{P_1 + P_2}{2}.$$

Після підстановки $\langle \rho \rangle$ у (4.51) отримуємо:

$$\Delta M = \frac{\mu \pi r_{\text{тр}}^4}{16RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{l\eta} \Delta t. \quad (4.52)$$

Коли ж газ знаходиться в ультрарозрідженому стані ($\lambda \gg r_{\text{тр}}$), то можна показати, що

$$\Delta M = \frac{8\pi r_{\text{тр}}^3}{3} \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} \frac{P_1 - P_2}{l\eta} \Delta t. \quad (4.53)$$

Окремий випадок являє собою ситуація «короткої труби», коли є отвір у тонкій стінці. Для обчислення маси газу, що витікає із об'єму з малим тиском у об'єм з повним вакуумом при площі отвору ΔS , очевидно, слід скористатися формулою (2.6), і тоді отримаємо:

$$\Delta M = m \frac{1}{4} n \langle v \rangle \Delta S \Delta t = \frac{\mu P}{4RT} \langle v \rangle \Delta S \Delta t. \quad (4.54)$$

Зрозуміло, що, коли йдеться про перетікання ультрарозрідженого газу із об'єму з тиском P у об'єм з тиском $P_2 < P_1$, слід просто обчислити різницю відповідних потоків, тобто:

$$\Delta M = \frac{\mu \Delta P}{4RT} \langle v \rangle \Delta S \Delta t. \quad (4.55)$$

Розглянутий процес називається *молекулярною ефузією*.

Легко зрозуміти, що цілком аналогічні обчислення треба проводити і при розгляді ситуації, коли з обох боків малого отвору знаходяться ультрарозріджені газові суміші різної відносної концентрації і навіть при різних температурах.

На закінчення зазначимо, що в суто феноменологічному плані описання стану ультрарозрідженого газу, в якому відбувається перенесення тієї чи іншої речовини, треба здійснювати інакше, ніж це робиться при описанні газу у звичайних умовах. Пояснимо це на конкретному прикладі теплопередачі. Зрозуміло, що для такого нерівноважного стану газу поняття «температура» потребує додаткових уточнень. Доцільно прийняти, що температура «двокомпонентного» ультрарозрідженого газу, який складається із «більш гарячих» і «більш холодних» молекул дорівнює середньоарифметичній температурі цих газів. Тоді, очевидно, що така температура при стаціонарному процесі теплопередачі не буде залежати від координати всередині газу, а при наближенні до твердих стінок буде стрибкоподібно змінюватись.

Строго кажучи, аналогічні, але значно менші за абсолютною величиною стрибки температури мають місце і при теплопровідності в звичайних умовах. Справа в тому, що біля стінок шар газу товщиною $\delta \approx \lambda$ поводить себе як ультрарозріджений газ. Але тут виникає вже принципове запитання: за якими найменшими кількостями молекул ми ще маємо право усереднювати їхні швидкості і користуватись поняттям температури як статистичної величини, що характеризує властивості колективу?

Розділ п'ятий

РЕАЛЬНІ ГАЗИ

Поведінка речовин у газоподібному стані тільки при порівняно низьких тисках задовільно описується закономірностями, які були описані в другому і четвертому розділах. Зі збільшенням тиску розходження між результатами реального експерименту та цими закономірностями збільшуються. При подальшому збільшенні тиску газ може почати конденсуватися у рідину або відразу переходити в кристалічний стан. Поведінка і рівноважних, і кінетичних властивостей при збільшенні густини газу істотно ускладнюється. В цьому розділі ми розглянемо поведінку рівноважних властивостей реальних газів.

§ 1. Експериментальні P - V - T - m дані по рівноважних станах газів із відображенням процесу конденсації та стиснення рідини

Перш за все відмітимо, що навіть закон Авогадро у формулюванні – за нормальних умов газ будь-якої речовини, взятий у кількості одного моля, займає об'єм $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ – не є абсолютно точним. Спостерігається відхилення і від інших законів ідеального газу. Із *діаграми Амага* (рис. 5.1) (її ще називають *діаграмою Хогена і Ватсона*) видно, що відношення

$\frac{PV}{RT}$ прямує до одиниці тільки при $P \rightarrow 0$. При значних тисках відхилення експериментальних значень відношення $\frac{PV}{RT}$ від одиниці можуть бути досить значними, і залежно від величини

фіксованої температури, різниця $\left(\frac{PV}{RT} - 1\right)$ може бути як додат-

ною, так і від'ємною. Діаграма *Амага* є зручною для визначення кількісних відхилень у поведінці реальних газів порівняно з ідеальним газом. Якісні відмінності краще видно на звичайній P, V діаграмі (рис. 5.2), P, V діаграмі (де V – питомий об'єм) або на тривимірній $P-V-T$ діаграмі (рис. 5.3). На наведених рисунках (рис. 5.2 і 5.3) добре видно області квазістатичного переходу газу в рідкий стан речовини (вони виділені пунктирними лініями). Кожній точці цих областей відповідають рівноважні стани, в яких газ співіснує з рідиною. Крива, яка окреслює область існування двохфазних станів, називається *бінодаллю* (див. пунктирну криву на рис. 5.2 та 5.3).

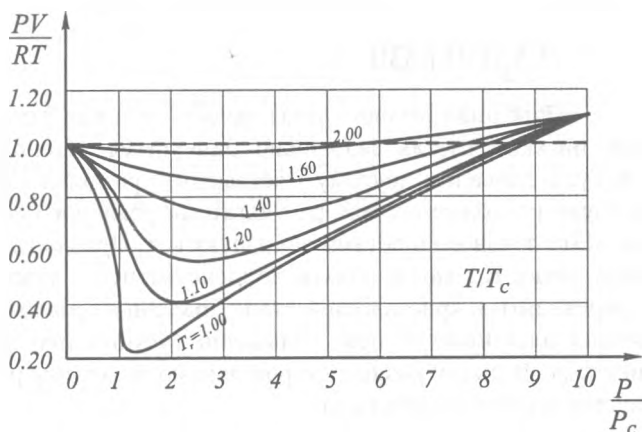


Рис. 5.1. Діаграма *Амага*: ізоТЕРМИ реального газу у координатах $(PV/(RT), P/P_c)$

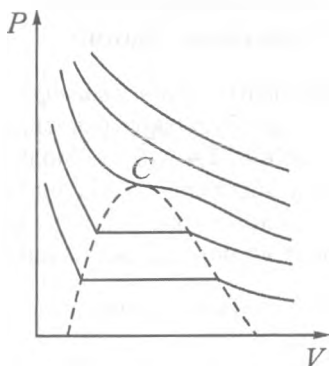


Рис. 5.2. ІзоТЕРМИ реального газу у P, V координатах

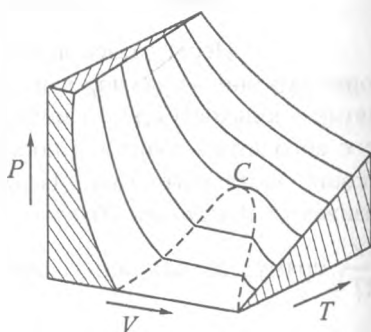


Рис. 5.3. Тривимірна P, V, T діаграма



Рис. 5.4. Температурна залежність тиску насиченої пари – проекція двофазної області рідина-газ на координатну площину P, T

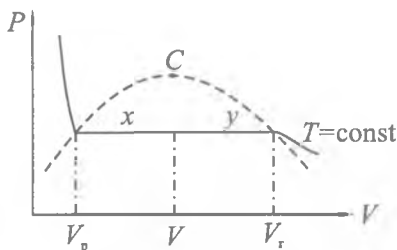


Рис. 5.5. Графічна інтерпретація «правила важеля» в молекулярній фізиці. При заданій температурі T і фіксованій сумарній масі m (замкнута ізотермічна система) фазова рівновага рідина-пара реалізується у будь-якій точці відрізка $V_p V_r$ ізотерми. Співвідношення мас, зосереджених у рідині і парі, дорівнює відношенню $(V_r - V) / (V - V_p)$ (або $m_p x = m_r y$)

Для двофазних станів характерним є те, що при сталій температурі тиск не залежить від загального об'єму системи. Тому відповідні відрізки ізотерм є горизонтальними. Тиск двофазних станів залежить лише від температури. На P, T діаграмі *бінодаль* представляється кривою, що називається *кривою фазової рівноваги*. Ця залежність $P = P(T)$ добре описується експонентою (рис. 5.4). У цих же двофазних областях густини співіснуючих рідини і газу (насиченої пари) також залежать тільки від температури. Незалежність *питомих об'ємів* співіснуючих рідини V_p і газу V_r від загального об'єму системи V при кожній фіксованій температурі (рис. 5.5) дає можливість встановити правило, згідно з яким за заданими масою замкнутої системи m і загальним її об'ємом V можна знайти співвідношення між кількостями речовини в m_r газовій і m_p рідкій фазах. Для знаходження такого правила скористаємось властивістю екстенсивності об'єму ($V = V_r + V_p$) і запишемо:

$$\begin{aligned} V &= v_p m_p + v_r m_r = v_p m_p + v_r (m - m_p) = \\ &= -(v_r - v_p) m_p + v_r m = -(v_r - v_p) m_p + V_r, \end{aligned}$$

звідки маса рідини m_p дорівнює:

$$m_p = \frac{V_r - V}{v_r - v_p}, \quad (5.1a)$$

де V_r – це той об'єм, який займає система, коли вся вона складається лише з насиченої пари (див. рис. 5.5).

Аналогічно одержимо вираз для маси газу m_r :

$$m_r = \frac{V - V_p}{v_r - v_p}, \quad (5.16)$$

де V_p – той об'єм, який займає система, коли вся вона знаходиться в рідкому стані.

Таким чином, знаючи загальну масу m системи, питомі об'єми співіснуючих при заданій температурі пари v_r та рідини v_p і вимірявши об'єм V двофазної системи як цілого, ми за допомогою формул (5.1а, б) можемо знайти окремо масу рідкої фази m_p і масу газової фази m_r .

Розділивши вираз (5.1а) на вираз (5.1б) та привівши одержане таким чином рівняння до спільного знаменника, знаходимо формулу:

$$m_p(V - V_p) = m_r(V_r - V), \quad (5.2а)$$

яку можна записати у вигляді: $\frac{m_p}{m_r} = \frac{V_r - V}{V - V_p} = \frac{y}{x}$,

або

$$m_p x = m_r y, \quad (5.2б)$$

де введено позначення: $x = V - V_p$ та $y = V_r - V$.

Формула (5.2б) нагадує *правило рівноваги важеля* в механіці. З огляду на цю аналогію, вираз (5.2б) називають *правилом важеля* в молекулярній фізиці. Це правило важеля виконується при температурах вищих і нижчих за $T = \text{const}$, показану на рис. 5.5. З ростом температури відрізок $(x + y)$ буде зменшуватись, поки при так званій температурі T_c не перетвориться у нуль.

Цікавим є стан речовини, якому відповідає точка C у вершині куполоподібної *бінодалі* (рис. 5.3). Безпосередньо видно, що до неї стягуються горизонтальні відрізки ізотерм, кінці яких своїми абсцисами характеризують питомі об'єми співіснуючих рідини і газу. Отже, при наближенні до вершини *бінодалі* (з боку низьких температур) питомі об'єми співіснуючих рідини і газу наближаються один до одного і врешті-решт стають рівними ($v_p = v_r$). Вирівнюються також всі інші питомі і навіть кінетичні характеристики. Такий стан називається *критичним*.

До точки C , яка відповідає критичному стану, можна підходити різними шляхами – вздовж ізохори, вздовж ізотерми, вздовж ізобари і т. ін. (рис. 5.6). Але підхід вздовж критичної ізохори (лінія $V_c = \text{const}$, що проходить через критичну точку) з точки зору яскравості сприйняття критичного стану є особливо виразним. Нагрівання двофазної замкнутої системи, яка знаходиться у скляній запаяній ампулі, як вже говорилось вище, приводить до

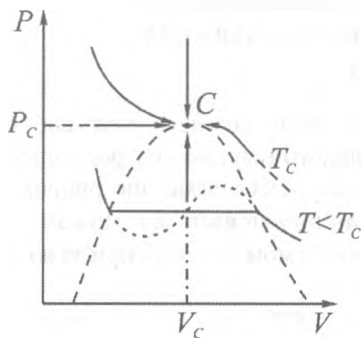


Рис. 5.6. Деякі з можливих шляхів підходу до критичної точки рідина-пара. Особливо цікавим є спостереження опалесценції і явища зникнення меніску при ізохоричному шляху $V_p = V_c$.

$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Завдяки цій обставині у критичному стані

системи виникають значні флуктуації густини речовини. Система стає істотно неоднорідною і сильно розсіює світло. Виникає так звана *критична опалесценція*¹.

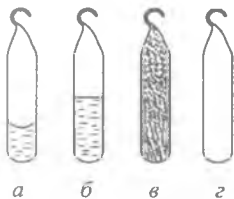


Рис. 5.7. Зображення станів ефіру (чи іншої речовини), що знаходиться в запаяній ампулі, при різних температурах: а – стан при $T \ll T_c$; б – стан при $T < T_c$; в – критичний стан при $T = T_c$; г – стан при $T \gg T_c$.

(рис. 5.7), а з боку – біломолочною (опаловою).

зближення всіх властивостей рідини і газу. Внаслідок цього границя поділу між рідиною і газом (меніск) поступово стає менш помітною і в критичній точці зовсім зникає. На цьому ефекті базується один із методів визначення критичної температури – метод зникнення меніску. Із P, V -діаграми видно, що в критичній точці, як граничній точці, до якої стягуються горизонтальні відрізки ізотерм, похідна

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^C = 0. \text{ Отже, система в цій}$$

точці має величезну (теоретично нескінченно велику) стисливість

Оскільки при наближенні до критичного стану час релаксації системи значно зростає, то для одночасного спостереження явища зникнення меніску і явища критичної опалесценції необхідна дуже повільна зміна температури. При швидкій зміні температури явище зникнення меніска добре спостерігається при нагріванні, а критична опалесценція – при охолодженні попередньо нагрітої системи. При охолодженні, як правило, виникає інтенсивне конвективне перемішування в системі, що, в свою чергу, сприяє поширенню критичної опалесценції на весь об'єм системи. Критична опалесценція – це настільки сильне розсіяння світла, що на прорізі скляної ампули з речовиною виглядає чорною

¹ Термін походить від назви напівкоштовного мінералу – опалу, який також сильно розсіює світло.

§ 2. Емпіричний шлях встановлення наближеного рівняння рівноважних станів реального газу

Щоб встановити вираз, який пов'язує між собою тиск, температуру, об'єм та масу реального газу, можна формально уточнити рівняння стану ідеального газу. Нагадаємо, що рівняння Менделєєва-Клапейрона (1.16) дає лінійний зв'язок між тиском P і густиною ρ (або оберненим питомим об'ємом $v = 1/\rho$) при кожній заданій температурі:

$$P = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} = \frac{RT}{\mu} \frac{1}{v} = \frac{RT}{\mu} \rho.$$

Зв'язок між P і $1/v$ для реальних газів є більш складним, і він є різним при різних фіксованих значеннях температури. Логічно припустити, що лінійна залежність є тільки першим членом розкладу в ряд реальної функціональної залежності $P = f(1/v)$, або реальна формула може бути представленою у вигляді:

$$P = \frac{RT}{\mu} \frac{1}{v} + K_1(T) \frac{1}{v^2} + K_2(T) \frac{1}{v^3} + \dots \quad (5.3)$$

Структура першого члена правої частини рівняння і особливо коефіцієнта при величині $1/v$ підказує, що для одного моля газу цей зв'язок зручніше записати так:

$$P = RT \left[\frac{1}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \frac{C(T)}{V^3} + \dots \right], \quad (5.4)$$

де $A(T) = 1$, $B(T)$, $C(T)$ і т. ін., так звані, *віріальні* коефіцієнти, які всі, крім першого, залежать від значення фіксованої температури¹.

Таке рівняння стану реальних газів вперше запропонував *Камерлінг-Оннес*. Його називають *віріальним рівнянням стану*. Назва походить від грецького слова *virios*, що в перекладі означає «сила». Зрозуміло, що саме сили міжмолекулярного зв'язку обумовлюють нерівності $B(T) \neq 0$, $C(T) \neq 0$ і т. ін., тобто відхилення поведінки реальних речовин від законів ідеального газу, в моделі якого сили міжчастинкової взаємодії є повністю відсутніми.

Якщо реальний газ вивчати при не дуже високих тисках, то можна обмежитись врахуванням тільки першої поправки на неідеальність, тобто використовувати наближене рівняння:

¹ Іноді *віріальний* ряд записують не у вигляді розкладу по степенях $1/v$, а як ряд по степенях P .

$$P = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{B(T)}{V^2} \right), \quad (5.5)$$

Зіставляючи його з дослідом можна знайти температурну залежність другого *віріального* коефіцієнта (рис. 5.8). Цікаво зазначити, що є так звана температура *Бойля*, при якій $B(T_B) = 0$ і в першому наближенні взаємозв'язок між P і V для рівноважних станів реальних газів при цій температурі збігається із законом *Бойля–Маріотта* для ідеальних газів. На діаграмі *Амага* температурі *Бойля* відповідає майже прямолінійна горизонтальна ізотерма (рис. 5.1).

Хорошою апроксимацією реальної температурної залежності $B(T)$ є гіпербола з асимптотами $T = 0$ і $B = b = \text{const}$, тобто можна записати:

$$B(T) \approx b - \frac{a}{RT}. \quad (5.6)$$

Врахувавши і це наближення, можна рівняння рівноважних станів реальних газів представити у вигляді:

$$P = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V^2} \right) = RT \frac{V + b - \frac{a}{RT}}{V^2},$$

або

$$P = RT \frac{V + b}{V^2} - \frac{a}{V^2},$$

що краще переписати ще так:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \frac{V^2}{V + b} = RT.$$

Здійснивши наближене ділення V^2 на $V + b$, тобто залишивши тільки два члени в результаті ділення, одержуємо вираз:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (5.7)$$

що носить назву *рівняння стану Ван-дер-Ваальса*, яке видатний голандський вчений вивів дещо іншим шляхом, ніж наведено вище.

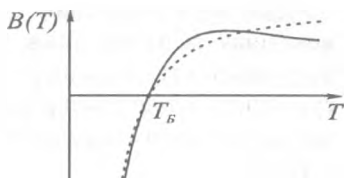


Рис. 5.8. Температурна залежність другого *віріального* коефіцієнта $B(T)$ (суцільна крива) і її апроксимація гіперболою (пунктирна крива)

Далі буде показано, що це рівняння значно краще описує поведінку реальних газів, ніж рівняння *Менделєєва–Клапейрона*, бо реальний газ не описується моделлю, в якій газ трактується як сукупність матеріальних точок без будь-якої взаємодії. У зв'язку з цим зауваженням нагадаємо відомі нам моделі газу і розширимо їх перелік.

Під терміном «модель газу», звичайно, розуміють припущення, що стосується сил міжчастинкової взаємодії у газах. Першою ми розглянули модель ідеального газу, в якій молекули не мають розмірів (матеріальні точки з масою $m \neq 0$, діаметром $d = 0$), і між молекулами немає будь-якої взаємодії при будь-яких віддальх між ними ($F(r) = 0$). Це означає, що $\varphi(r) = \text{const}$. Константу вибирають рівною нулю. Отже, в моделі ідеального газу потенціал міжмолекулярних сил дорівнює нулю $\varphi(r) = 0$.

Далі ми познайомились з моделлю твердих абсолютно пружних сфер, в якій при $r > d$ $F(r) = 0$, а при $r < d$ $F(r) = +\infty$ (рис. 5.9а). Потенціал сил в цій моделі зображається так, як це показано на рис. 5.9б. Аналітично це можна записати таким чином:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= 0 \text{ при } r > d, \\ \varphi(r) &= \infty \text{ при } r \leq d. \end{aligned} \quad (5.8)$$

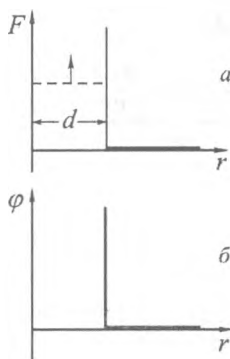


Рис. 5.9. Графіки залежностей міжмолекулярних сил F і відповідних їм потенціалів φ від відстані між центрами молекул для випадку моделі твердих абсолютно пружних сфер

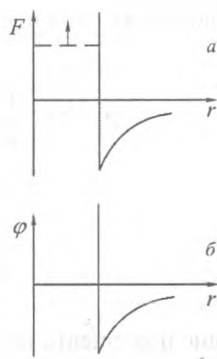


Рис. 5.10. Залежність міжмолекулярних сил F (а) та їхніх потенціалів φ (б) від віддалі в моделі *Сюзерленда*

При розгляді явищ переносу стало зрозумілим, що доцільно модель твердих сфер доповнити силами взаємного притягання, які б діяли при $r > d$. Так виникла третя модель – модель *Сюзерленда*. Якісний хід залежностей сил міжмолекулярної взаємодії та їхнього потенціалу наведено на рис. 5.10 а, б. Кількісне аналітичне описання моделі *Сюзерленда* вимагає відомостей про аналітичний вигляд функції $F(r)$ або $\varphi(r)$ при $r > d$.

Перша теорія міжмолекулярної взаємодії у випадку електро-нейтральних частинок і таких, які не мають сталого електричного диполя, була розвинута Лондоном у 30-х роках ХХ сторіччя. Вона привела до висновку, що відповідні сили притягання, які дістали назву *дисперсійних сил*, залежать від відстані між центрами молекул за законом $F(r) \sim \frac{1}{r^7}$. У 60-х роках Дерягін Б. В. провів

досліди, в яких вивчався «сумарний ефект» – взаємодія між двома твердими діелектричними прозорими тілами (рис. 5.11). Одне з



Рис. 5.11. Схема дослідів Дерягіна Б. В. з вивчення міжмолекулярних сил

них мало практично ідеальну плоску поверхню, а друге – трохи випуклу з великим радіусом кривизни. Останнє закріплювалось на коромислі дуже чутливих електромагнітних терезів. Протидією силам взаємодії між такими тілами була сила електромагніту, якір якого був змонтований на другому коромислі терезів. Сила струму в котушці електромагніту підтримувалась автоматично такою, щоб забезпечити певну задану відстань між найближчими точками діелектричних тіл. Для автоматичного регулювання струму в електромагніті використовувався фотоеlement, освітленість якого здійснювалась оптичною схемою растрової оптики. Основним елементом цієї схеми була інтерференційна картина, що утворювалась між опуклою і плоскою лінзами – тілами, між якими вивчалась взаємодія.

Ці досліді вимагали усунення низки побічних ефектів, величина яких могла часто перевищувати основний ефект (наприклад, електрична взаємодія між залишками зарядів на діелектричних тілах). Теорію взаємодії двох макротіл, яка обумовлюється міжмолекулярними силами, розробив Ліфшиць Є. М. Така кооперація теоретика з експериментаторами привела до дослідного підтвердження закону сил міжмолекулярного притягання принаймні для великих відстаней ($r \gg d$) і, зокрема, до підтвердження закономірності $F(r) \sim \frac{1}{r^7}$. Таким чином, модель Сюзерленда в аналітичному вигляді можна записати так:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty && \text{при } r < d, \\ \varphi(d) &= \varphi_0 && \text{при } r = d, \\ \varphi(r) &= \varphi_0 \left(\frac{d}{r} \right)^6 && \text{при } r > d. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Зрозуміло, що такий потенціал, графік якого наведено на рис. 5.10, не зовсім добре відображає деякі навіть якісні особливості взаємодії між частинками. Реальні молекули не є твердими кульками. Коли в результаті дії сил притягання вони зближуються настільки, що починає відбуватися помітне перекриття їх електронних структур, то з'являються і різко наростають сили відштовхування. Квантово-механічні обчислення цього ефекту дають експоненціальну залежність потенціалу сил відштовхування від відстані між центрами молекул. Але цією формулою не завжди зручно користуватись. Тому фізик *Мі* запропонував використовувати замість експоненціальної залежності степеневу функцію з показником степеня m , набагато більшим ніж показник степеня потенціалу сил притягання n , який здебільшого приймається рівним шести відповідно до теорії *Лондона*. Отже, формулу *Мі*

$$\varphi(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad (5.10)$$

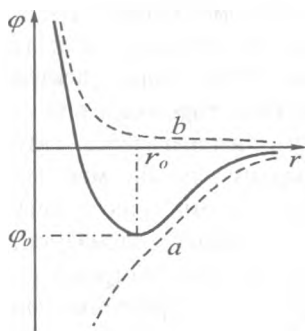


Рис. 5.12. Графік потенціалу реальних міжмолекулярних сил. Пунктиром показано окремі потенціали сил притягання (а) і сил відштовхування (б), а суцільною лінією показано залежність результуючого потенціалу від віддалі між молекулами

строго кажучи, слід вважати апроксимаційною і її параметри α , β , n , m — необхідно підбирати з огляду на принципу найкращого описання експериментальних даних результатами розрахунків, які базуються на цій формулі. Такими обчисленнями багато займався *Леннард-Джонс*, і тому в літературі відповідна модель міжчастинкової взаємодії здебільшого трапляється під назвою *моделі Леннарда-Джонса*. На закінчення обговорення цієї моделі наведемо графічне зображення потенціалу (5.10). На рис. 5.12 пунктирними лініями окремо показа-

но графіки: а) потенціалу сил притягання $\varphi_1(r) = -\frac{\alpha}{r^n}$; б) потенціалу сил відштовхування $\varphi_2(r) = +\frac{\beta}{r^m}$ (де $m > n$). Результуючу криву зображено суцільною лінією. Видно, що функція (5.10) має мінімум з координатами (r_0, φ_0) .

Крім наведеного вище запису потенціалу *Леннарда-Джонса*, (5.10) існують і інші форми запису. Наприклад, можна замість коефіцієнтів α і β використати координати мінімуму:

$$\varphi(r) = \frac{\varphi_0}{m-n} \left[m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad (5.11)$$

З фізичної точки зору є важливим, що потенціал міжмолекулярної взаємодії має мінімум $\varphi_0 = \min \varphi(r) = \varphi(r_0) < 0$. Саме завдяки цьому за певного значення енергії системи (у задачі ізольованої системи із двох частинок – енергія однієї частинки відносно другої $\varepsilon_k + \varphi < 0$) частинки системи не можуть розійтись на нескінченно велику відстань одна від другої, тобто рівність $\varepsilon_k = -\varphi_0 = -\varphi(r_0)$ є межею, яка обумовлює границю між газоподібним і конденсованими станами речовини.

Розглянуті моделі потенціалу міжмолекулярних сил є найбільш простими серед численних пропозицій, які існують на сьогодні і впливають із більш точних розрахунків. Очевидно, що різні речовини можуть відрізнятись одна від одної не тільки значеннями констант потенціалу (5.10), а і виглядом функціональної залежності $\varphi = \varphi(r)$. Коли ж йдеться про не сферично-симетричні молекули, то потенціал міжмолекулярної взаємодії залежить ще і від взаємної орієнтації молекул. Потенціал міжмолекулярної взаємодії можна вивчати за допомогою методу молекулярних пучків. Це окрема складна проблема молекулярної фізики. Для розгляду питань, які вивчаються в загальному курсі фізики, достатньо буде розглянутих вище напівякісних відомостей про міжмолекулярні сили.

Тепер ми можемо повернутися до аналізу рівняння *Ван-дер-Ваальса* і вирішити питання про те, якому потенціалу (якій моделі газу) відповідає це рівняння. Відповідь на поставлене питання можна одержати шляхом з'ясування фізичного змісту «поправок *Ван-дер-Ваальса*», які були введені до рівняння стану ідеального газу.

Почнемо з трактування поправки «b». Нагадаємо, що ван-дер-ваальсівський газ – це ще відносно розріджений газ, бо при переході від рівняння *Камерлінг-Оннеса* до формули *Ван-дер-*

Ваальса ми залишили лише перший поправочний доданок $\frac{B(T)}{V^2}$ і

знехтували всіма іншими. Це відповідає ситуації, коли в системі відчутними стали парні зіткнення молекул. Одночасні співударі трьох, чотирьох і т. ін. молекул ще настільки малоймовірні, що практично не реалізуються. На основі цього припущення можна оцінити величину поправки до об'єму «b» і встановити її зміст.

При зіткненні двох молекул (кульок) з радіусом r_M у сферичному об'ємі величиною:

$$V = \frac{4}{3} \pi (2r_M)^3 = 8 \frac{4}{3} \pi r_M^3 = 8v_M,$$

(тобто в об'ємі у вісім разів більшому за об'єм однієї молекули), в нього «не має права» потрапити центр жодної третьої частинки (рис. 5.13). Отже, на кожну частинку припадає величина такого

«недозволеного об'єму», що дорівнює $4v_M$. Таким чином, слід чекати, що у рівнянні Ван-дер-Ваальса, записаному для одного моля, поправка до об'єму становитиме:

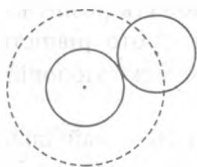


Рис. 5.13. Схематичне зображення зіткнення двох однакових сферичних молекул. Пунктиром зображено велике коло сферичного об'єму, який при припущенні про парні зіткнення може бути зайнятий центрами не більше двох молекул

$$b = 4 \frac{4}{3} \pi r_M^3 = 4v_M, \quad (5.12)$$

тобто чотири власних об'єми молекули.

У дійсності поправка « b » є обумовленою силами відштовхування, але її зміст і величину легше всього знайти для моделі абсолютно пружних твердих сфер, як це ми якісно зробили вище. На жаль, у цій моделі не враховуються сили притягання, а отже, вона не дає можливості пояснити поправку до тиску

$$P_i = \frac{a}{V^2}, \text{ яку називають внутрішнім тиском.}$$

Легко показати, що саме наявність сил притягання зумовлює появу такої поправки.

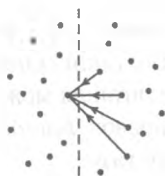


Рис. 5.14. Умовна схема міжмолекулярних сил притягання, яка дає змогу обґрунтувати введення поправки на внутрішній тиск $P_i = a/V^2$

Дійсно, провівши подумки площину десь всередині об'єму газу (рис. 5.14), розглянемо одну будь-яку молекулу, яка знаходиться, наприклад, по лівий бік від цієї площини. Вона буде в більшій чи меншій мірі притягатися молекулами, що знаходяться праворуч від площини. Отже, вся права частина газу буде тим сильніше притягати кожную частинку лівої половини газу, чим більшою буде чисельна концентрація молекул справа

$$f_i \sim n = \frac{N}{V}. \text{ Дія ж всієї правої половини газу}$$

на всю ліву половину буде, крім того, пропорційною чисельній концентрації молекул зліва. Отже, відповідну силу можна

представити: $F \sim nn = \frac{N^2}{V^2}$. Звідси і випливає, що внутрішній тиск залежить обернено пропорційно від квадрату об'єму системи:

$$P_i = \frac{a}{V^2}, \quad (5.13)$$

де значення коефіцієнта « a » залежить від «інтенсивності» сил міжмолекулярного притягання.

§ 3. Теоретичний шлях одержання рівняння рівноважних станів реального газу

Для теоретичного одержання рівняння рівноважного стану реального газу, тобто встановлення аналітичного взаємозв'язку між P , V , T для замкнутої ($N = \text{const}$) системи, треба обчислити тиск. Для цього скористаємося формулою (1.906) ($dF = -SdT - PdV$), з якої випливає, що тиск є першою похідною від вільної енергії при постійному значенні T : $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

Скористаємося формулою статистичної фізики для вільної енергії:

$$F = -kT \ln Z,$$

де Z – це статистичний інтеграл, тобто:

$$Z = (N! h^{3N})^{-1} \int \dots \int e^{\frac{H(p,r)}{kT}} d\Gamma_p d\Gamma_r, \quad (5.14)$$

де $d\Gamma_p d\Gamma_r = d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$ – це фазові об'єми, h – константа Планка.

Гамільтоніан H для взаємодіючих частинок можна представити у вигляді

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (5.15)$$

де $p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$, а $U^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = U^*(\vec{r})$ є потенціальною енергією міжмолекулярної взаємодії, яка залежить лише від координат частинок. Тому статистичний інтеграл можна записати в такому вигляді:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{\frac{U^*(\vec{r})}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \int \dots \int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}} d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N,$$

або

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{\frac{U^*(\vec{r})}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \cdot \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\vec{p}_i. \quad (5.16)$$

У цій формулі інтегрування за імпульсами проводиться у всій області можливих їх значень – у класичній фізиці це область від $-\infty$ до $+\infty$. Останній множник статистичного інтеграла є добутоком $3N$ однакових означених інтегралів, кожний з яких являє собою відомий інтеграл Пуассона, отже:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-p^2}{2mkT}} dp = (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}.$$

Введемо позначення $\int \dots \int e^{\frac{U^*(\vec{r})}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = Q$ – цей множник залежить від того, як розміщені одна відносно одної частинки речовини, тобто від конкретної конфігурації розміщення частинок, і тому він називається *конфігураційним інтегралом*.

З огляду на це, формулу (5.16) можна записати у вигляді:

$$Z = \frac{Q}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}. \quad (5.17)$$

Для того, щоб обрахувати статистичний інтеграл (5.16), зробимо такі припущення:

1) будемо вважати U^* адитивною функцією, тобто $U^*(\vec{r}) = \sum_{i \neq j} U_{ij}$. Тоді кофігураційний інтеграл можна представити в такому вигляді:

$$Q = \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} d\vec{r}_i, \quad (5.18)$$

2) будемо враховувати лише парну взаємодію молекул.

Розіб'ємо весь фазовий простір на дві частини – частину, де парні взаємодії є суттєвими, і частину, де їх можна не враховувати. Позначимо ці частини σ та $(\Gamma - \sigma)$ відповідно і обрахуємо Q :

$$Q = \int_{\Gamma-\sigma} \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int_{\Gamma-\sigma} \dots \int d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{13}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \int_{\Gamma-\sigma} \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N + \dots \quad (5.19)$$

$$\dots + \iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{N-1,N}}{kT}} d\vec{r}_{N-1} d\vec{r}_N \int_{\Gamma-\sigma} \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N-2}.$$

Інтеграл $\int_{\Gamma-\sigma} \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$ дає нам $(V - \sigma)^N$, у всіх інших інтегралах такого типу інтегрування треба здійснювати за координатами всіх часточок, крім тих двох, координати яких фігурують у відповідному потенціалі U_{ij} , і кожний з інтегралів дає множник $(V - \sigma)^{N-2}$. Треба також взяти до уваги те, що інтеграли типу $\iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j$ є означеними для будь-якої пари частинок і інтегрування проводиться в одних і тих же межах. Тому кожен із них можна замінити інтегралом $\iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$. Отже, після того, як ми взяли означені інтеграли, всі доданки в формулі (5.19), крім першого, виявилися однаковими. Кількість цих доданків дорівнює:

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2!}$$

Тому вираз (5.19) набуває вигляду:

$$Q = (V - \sigma)^N + \frac{N(N-1)}{2} (V - \sigma)^{N-2} \iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (5.20)$$

Тепер використаємо той факт, що ми розглядаємо велику кількість частинок $N \gg 1$ і об'єм системи $V \gg \sigma$. Тоді

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (5.21)$$

Застосуємо до формули (5.21) математичний прийом – додамо та віднімемо інтеграл:

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \left\{ \iint_{\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \iint_{V-\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \iint_{V-\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}.$$

Тепер згрупуємо перші 2 доданки, що стоять у фігурних дужках:

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \left\{ \iint_{V-\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \iint_{V-\sigma} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}. \quad (5.22)$$

Інтегрування в останньому доданку в (5.22) проводиться по тій частині простору, де парні взаємодії між частинками є несуттєвими, тобто $U_{12} = 0$. Тому отримуємо:

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \left\{ \iint_V \left(e^{\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}. \quad (5.23)$$

Щоб обрахувати цей інтеграл, доцільно перенести початок координат у центр однієї із молекул, оскільки підінтегральна функція залежить тільки від відносного розташування молекул. Тоді інтеграл $\iint_V \left(e^{\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ можна записати так:

$$\int d\vec{r}_1 \int \left(e^{\frac{U_{12}(\vec{r}_2)}{kT}} - 1 \right) d\vec{r}_2 = V \int \left(e^{\frac{U_{12}(\vec{r}_2)}{kT}} - 1 \right) d\vec{r}_2.$$

Наступним кроком математичних перетворень є перехід до сферичної системи координат, тому наш вираз набуває такого вигляду:

$$V \left[\int_0^\infty \left(e^{\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \right].$$

Таким чином, ми отримали конфігураційний інтеграл у моделі двохчастинкової взаємодії:

$$Q = V^N \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left(e^{\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \right] \quad (5.24)$$

Підставляючи (5.24) в (5.17), ми отримуємо статистичний інтеграл Z у вигляді:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}N} V^N \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left(e^{\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \right]. \quad (5.25)$$

Перед тим, як брати інтеграл, який залишився в останній формулі, нагадаємо, що нас, в решті-решт, буде цікавити тиск $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} (kT \ln Z)$.

Тому знайдемо вільну енергію:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln V^N - kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}N} \right] - kT \ln \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left(e^{\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \right]. \quad (5.26)$$

Ми розглядаємо гази, в яких енергія міжмолекулярної взаємодії $U \ll kT$, тому останній логарифм можна замінити його наближеним значенням (використовуючи формулу $\ln(1+x) \approx x$):

$$F = -kTN \ln V - kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}N} \right] - kT \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left(e^{\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (5.27)$$

Отримавши формулу для вільної енергії, ми можемо тепер записати вираз для тиску:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{kTN}{V} - kT \frac{N^2}{2V^2} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (5.28)$$

Отже, ми теоретично одержали рівняння рівноважного стану реального газу в загальному вигляді:

$$PV = RT \left[1 - \frac{N}{2V} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \right]. \quad (5.28a)$$

Порівнюючи це рівняння з емпіричним рівнянням стану у вигляді віріального ряду (рівнянням *Камерлінг-Оннеса*):

$$pV = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V} + \dots \right],$$

отримуємо теоретичний вираз для другого віріального коефіцієнта

$$B(T) = - \frac{N^2}{2} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (5.29)$$

У цьому виразі вигляд потенціальної енергії $U(r)$ не конкретизовано. Тому, використовуючи різні моделі (модель твердих сфер, модель *Сюзерленда*, модель *Леннарда-Джонса* та ін.), в яких потенціальна енергія представляється по-різному, можемо отримати різні види рівняння для опису рівноважного стану реального газу.

Обчислення другого віріального коефіцієнта здійснюється легко при припущенні про справедливість моделі *Сюзерленда*, в якій потенціальна енергія представляється у вигляді:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -U_0 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6, & r > \sigma. \end{cases}$$

Тоді другий віріальний коефіцієнт дорівнюватиме:

$$B(T) = - \frac{N^2}{2} \int_0^\sigma \left(e^{-\frac{\infty}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr - \frac{N^2}{2} \int_\sigma^\infty \left(e^{-\frac{U_0 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (5.30)$$

Обрахуємо спочатку перший інтеграл:

$$- \frac{N^2}{2} \int_0^\sigma \left(e^{-\frac{\infty}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr = - \frac{N^2}{2} \int_0^\sigma 4\pi r^2 dr = - \frac{N}{2} 4\pi \frac{\sigma^3}{3} = 4Nv_M,$$

де $v_M = \frac{\pi\sigma^3}{6} = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$ — об'єм молекули.

Для другого інтегралу використаємо наближення $e^x \approx 1 + x$, тоді:

$$\begin{aligned} B(T) &= 4Nv_M - \frac{N^2}{2} \int_\sigma^\infty \frac{U_0 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6}{kT} 4\pi r^2 dr = 4Nv_M - \frac{N U_0}{2 kT} \frac{4}{3} \pi \sigma^3 = \\ &= 4Nv_M - 4Nv_M \frac{U_0}{kT} \frac{N}{N} = b - \frac{a}{RT}, \end{aligned} \quad (5.31)$$

де $b = 4\pi v_M$, $a = bU_0N$.

Одержаний вираз (5.30) збігається з емпіричною апроксимацією температурної залежності другого *віріального* коефіцієнта і тому ясно, що він приводить до рівняння Ван-дер-Ваальса. Отже, теоретичний шлях знаходження рівняння стану Ван-дер-Ваальса ще наочніше показав, що це рівняння відповідає моделі Сюзерленда.

§ 4. Зіставлення рівняння Ван-дер-Ваальса з результатами дослідів.

Аналіз рівняння Ван-дер-Ваальса

Рівняння Ван-дер-Ваальса можемо записати для довільної маси m газу, що займає об'єм $V_{\text{сист}}$, скориставшись очевидною пропорцією $\frac{V}{\mu} = \frac{V_{\text{сист}}}{m}$:

$$\left(P + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V_{\text{сист}}^2} \right) \left(V_{\text{сист}} - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT. \quad (5.32)$$

Константи рівняння Ван-дер-Ваальса a та b можемо знайти, використавши експериментальні дані, одержані при будь-яких двох рівноважних станах заданої маси газу, наприклад, одного моля ($m = \mu$) і розв'язавши систему з двох рівнянь:

$$\begin{aligned} \left(\left(P_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) \right) &= RT, \\ \left(\left(P_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) \right) &= RT. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Цікаво зазначити, що знайдені таким чином величини a та b добре корелюють із «газокінетичними характеристиками» d та C . Таким чином, ми приходимо до двох дуже важливих висновків.

По-перше, вказана кореляція свідчить про адекватність наших модельних уявлень про реальний газ дійсності, якщо тільки газ не дуже стиснений.

По-друге, із макроскопічних вимірів, тобто експериментально знайдених P , $V_{\text{сист}}$, T , m , ми можемо знайти мікрохарактеристики: діаметр молекули d і глибину потенціальної ями ϕ_0 .

Розкривши обидві дужки в лівій частині рівняння Ван-дер-Ваальса для одного моля газу, побачимо, що воно є кубічним рівнянням відносно об'єму V :

$$PV^3 - PbV^2 + aV - ab = RTV^2. \quad (5.34)$$

Отже, при кожній заданій температурі графічним зображенням цього рівняння буде того чи іншого вигляду кубічна парабола

(рис. 5.15). Можна показати, що при високих температурах (кількісне визначення «високої температури» в даному конкретному випадку буде надано нижче) кожному фіксованому значенню тиску відповідає один дійсний і два комплексних корені. Таким чином, при високих температурах графік взаємозв'язку між P і V є монотонним, плавним, спадаючим. При низьких температурах на графіку залежності $P = f(V)$ по Ван-дер-Ваальсу з'являються $\min P$ і $\max P$. Отже, тепер залежно від значення фіксованого тиску рівняння (5.34) може мати або три дійсних різних корені, або три дійсних, з яких два однакових, або один дійсний і два комплексних корені, і нарешті рівняння (5.34) може мати три дійсних однакових корені.

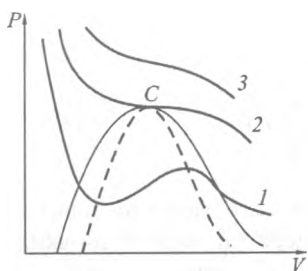


Рис. 5.15. Графіки трьох типових ізоTERM Ван-дер-Ваальса: 1 – для $T < T_C$; 2 – для $T = T_C$; 3 – для $T > T_C$. Пунктиром показано геометричне місце точок екстремумів ізоTERM $(\partial P / \partial V)_T = 0$ – термодинамічну границю області рівноважних однорідних станів системи (спінодаль). Тонкою суцільною лінією показано границю області існування двофазних рівноважних станів (бінодаль).

йомом, що забезпечував би заміну частини теоретичної ізоТЕРМИ в області існування $\min P$ і $\max P$ горизонтальною дільницею. Такий прийом був запропонований Максвеллом.

Розглянемо оборотній коловий процес, показаний на рис. 5.16а. Цей коловий процес здійснюється при фіксованій температурі $T = \text{const}$, для якого:

$$\oint dU = \oint T dS - \oint P dV = T \oint dS - \oint P dV.$$

Із умови замкнутості колового процесу маємо $\oint dU = 0$ і $\oint dS = 0$.

На рис. 5.15 наведено серію ізоTERM Ван-дер-Ваальса, де видно, що існує така погранична ізоТЕРМА, яка відділяє ізоТЕРМИ з наявними $\min P$ і $\max P$ від монотонно спадаючих. Порівнюючи серію ван-дер-ваальсівських ізоTERM з експериментальними ізоТЕРМАМИ (рис. 5.2), логічно припустити, що погранична ізоТЕРМА ван-дер-ваальсівської серії відповідає критичній експериментальній ізоТЕРМІ. Отже, високими температурами слід вважати температури, що є вищими за критичну. Порівняння теоретичних і експериментальних ізоTERM підводить до висновку, що при $T > T_C$ є принаймні хороший якісний збіг між теорією і експериментом.

Для того, щоб досягти якісного збігу теорії та даних досліду при $T < T_C$, необхідно доповнити теорію ван-дер-ваальсівського рівняння якимось при-

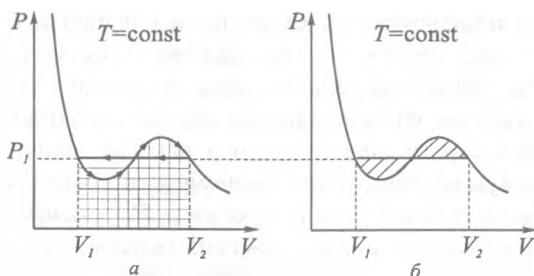


Рис. 5.16. Графічне пояснення застосування правила Максвелла для знаходження точок початку і кінця фазового перетворення газ-рідина: а – горизонтально і вертикально заштриховані площі мають бути рівними; б – косо заштриховані площі мають бути рівними

$$\text{Отже, } \oint PdV = \int_{V_1}^{V_2} P_{B-\partial-B} dV + \int_{V_2}^{V_1} P_1 dV = 0.$$

Звідси маємо:

$$P_1(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} P_{B-\partial-B} dV. \quad (5.35)$$

Таким чином, правило Максвелла для знаходження $P = \text{const}$ полягає у відшуванні такого $P = P_1$, яке б забезпечувало рівність площ під кривою Ван-дер-Ваальса і під прямою $P = P_1 = \text{const}$ в одних і тих же межах об'єму, що є еквівалентним рівності площ, заштрихованих «косо» на рис. 5.16б.

Здавалось би, що за допомогою правила Максвелла ми повністю вирішили питання про зіставлення теорії (строго кажучи, наближеної) з досвідом, принаймні в якісному плані. Але виявляється, що відкинуті нами частини ізотерм Ван-дер-Ваальса не є абсолютно фіктивними, що зовсім не відповідають дійсності. Перед тим, як роз'яснити, в чому суть справи, наголосимо, що за допомогою штучно привнесеного в теорію правила Максвелла ми привнесли неіснуючий у розгляданій наближеній теорії фазовий перехід газ – рідина. В «чистому вигляді» (без правила Максвелла) рівняння Ван-дер-Ваальса повинно описувати тільки однорідні стани речовини.

Таким чином, доповнення теорії ван-дер-ваальсівського рівняння правилом Максвелла з точки зору можливості описання явища конденсації є, безумовно, доцільним. Проте, досвід показує нам, що при певних пересторогах (повільне стиснення або охолодження дуже чистого газу) можна уникнути появи конденсації і одержати пересичену пару. Такий стан є стабільним з точки зору того, що у пересиченої пари, як і у газу, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$. Але пересичена пара

може почати конденсуватись. Отже, це не є повністю стійкий стан системи. Ми вже знаємо, що такі не повністю стійкі стани називаються метастабільними (див. §7 першого розділу), і їм відповідає локальний мінімум енергії відносно якогось внутрішнього параметра. Можна строго показати, що в нашому випадку це – локальний мінімум питомого термодинамічного потенціалу відносно зміни питомого об'єму при $T = \text{const}$ і $P = \text{const}$. Аналогічна ситуація мала місце і в лівій частині ізотерм, де, як видно із рисунків 5.16 і 5.17, можна одержати метастабільну перегріту рідину. Останнім часом метастабільні стани речовини інтенсивно вивчаються як теоретично, так і експериментально. З точки зору термодинаміки, вони розташовуються між *бінодаллю* і геометричним місцем точок, де $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, і яке називають *спінодаллю* – термодинамічною границею стійких однорідних станів.

Відрізки ізотерм *Ван-дер-Ваальса*, де $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, часто неправильно трактують як такі, що відповідають нестійким станам речовини. Строго кажучи, це не так, бо кожній точці в області, обмеженій спінодаллю, відповідає $\max$, тобто це – стани нестійкої рівноваги. Якщо такі стани не гальмуються якимись кінетичними властивостями (наприклад, дуже великою в'язкістю), то вони швидко зникають за допомогою так званого спінодального розпаду системи.

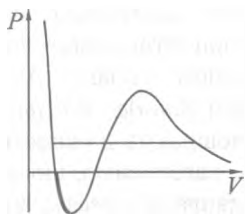


Рис. 5.17. При низьких температурах частина метастабільних станів рідини може з'являтися при тисках $P < 0$, тобто це може бути розтягнута рідина

На закінчення розгляду метастабільних станів звернемо увагу на один важливий окремий випадок *метастабільної* рідини, який реалізується при температурах, значно нижчих за критичну. Легко зрозуміти, що при зменшенні температури ізотерми *Ван-дер-Ваальса* будуть розташовуватись все нижче і нижче. Врешті-решт, з'являться такі ізотерми, у яких точка $\min P$ та точки її близького околу опиняться нижче осі абсцис, тобто їм відповідатимуть від'ємні значення тиску (рис. 5.17). Метастабільна рідина, у якій $P < 0$, називається *розтягнутою рідиною*. Її можна досить просто одержати експериментально.

Нижче описано два методи отримання розтягнутої рідини.

I. Майже повністю заповнену рідиною запаяну ампулу обережно і повільно нагрівають. За такої постановки досліду теплове розширення рідини превалює над випаровуванням, меніск підіймається, і пара над рідиною зникає. Відразу після цього ампулу

починають повільно охолоджувати (перегрів неприпустимий, бо це викличе розрив ампули). Завдяки зчепленню молекул рідини зі стінками ампули процес випаровування затримується. Рідина переходить у метастабільний стан, який може виявитись і *розтягнутою рідиною*.

II. Другий метод одержання *розтягнутої рідини* полягає у такому. У запаяну з одного кінця довгу (близько метра довжини) малого діаметра трубку наливають ртуть. Далі трубку обережно перевертають відкритим кінцем донизу. Ртуть, «прилипнувши» до стінок трубки, не виливається відразу. Зрозуміло, що всередині ртуті тиск біля нижнього відкритого зрізу трубки буде дорівнювати оточуючому атмосферному тиску, а вище відкритого зрізу тиск всередині трубки буде меншим за атмосферний і зменшуватиметься з висотою h . На рівні $h = 760$ мм від відкритого кінця трубки тиск $P = 0$, а вище – стане від’ємним. Ртуть тут не буде тиснути на стінки трубки, а навпаки, буде тягнути їх до себе.

Від’ємні тиски можуть виникати також у потоках рідини в місцях їх значного звуження, де згідно з законом *Бернуллі* тиск зменшується. Це сприяє виникненню *кавітації* – утворенню в рідині порожнин, заповнених газом.

§ 5. Критична точка рідина–пара за Ван-дер-Ваальсом

У цьому параграфі ми опишемо трактовку критичної точки в моделі *Ван-дер-Ваальса*. Як вже зазначалося вище, *критична точка* є кінцевою точкою області співіснування двох фаз або кінцем кривої фазової рівноваги. При наближенні до критичної точки з боку двофазної області властивості співіснуючих фаз зближуються і нарешті стають тотожними в самій критичній точці. З математичного аналізу рівняння *Ван-дер-Ваальса* можна зробити висновок, що критична точка – це така точка, в якій збігаються три дійсні корені цього рівняння. Виходячи з рівняння *Ван-дер-Ваальса*, можемо легко знайти значення всіх *трьох параметрів критичної точки* – *критичної температури* T_C , *критичного тиску* P_C і *критичного мольного (чи питомого) об’єму* V_C . Нагадаємо, що більш точні термічні рівняння рівноважних станів реальних газів можуть бути більш високого степеня. Відповідно вони повинні мати більше число коренів. Тому наперед не є очевидним, скільком кореням рівняння стану, що збігаються, відповідає *критична точка*. Задача знаходження координат критичної точки при такому підході може виявитись або переозначеною, або взагалі невизначеною. Тому для визначення критичних параметрів ми застосуємо інший прийом, який є придатним при використанні будь-якого

правильного чи наближеного рівняння стану, включаючи і рівняння Ван-дер-Ваальса.

Виходячи з експериментальних даних ми використаємо три обставини, що дадуть нам систему з трьох рівнянь, яких цілком достатньо для обчислення параметрів критичної точки T_C , P_C і V_C .

1. У критичній точці має виконуватись саме рівняння стану (в даному випадку це рівняння Ван-дер-Ваальса).

2. У цій точці має бути $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, бо до критичної точки стягуються горизонтальні відрізки ізотерм.

3. Очевидно, що критична точка є однією з точок перегину критичної ізотерми, і в ній $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$.

Отже, маємо три таких рівняння:

$$P_C = \frac{RT_C}{(V_C - b)} - \frac{a}{V_C^2}, \quad (5.36a)$$

$$\frac{RT_C}{(V_C - b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}, \quad (5.36б)$$

$$\frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} = \frac{6a}{V_C^4}. \quad (5.36в)$$

Знаючи, що $V_C \neq 0$, і припускаючи, що $V_C - b \neq 0$, із останніх двох рівнянь одержуємо $\frac{2a}{V_C^3} = \frac{3a}{V_C^4}(V_C - b)$ або $2V_C = 3(V_C - b)$, звідки:

$$V_C = 3b. \quad (5.37a)$$

Підставляючи знайдений вираз (5.37a) у формулу (5.36б), знаходимо:

$$T_C = \frac{8a}{27Rb}. \quad (5.37б)$$

Нарешті підстановкою у (5.36a) знайдених значень T_C і V_C одержуємо:

$$P_C = \frac{a}{27b^2}. \quad (5.37в)$$

Таким чином, знаючи наперед для даної речовини числові значення a та b , можемо легко обчислити критичні параметри цієї речовини за рівнянням Ван-дер-Ваальса. Очевидно, оскільки саме

рівняння *Ван-дер-Ваальса* є наближенням, то і обчислені за формулою (5.37) критичні параметри не точно збігаються з їх дослідними значеннями. Проте розходження виявляються не такими вже і значними. Тому доцільно розв'язувати обернену задачу, а саме обчислювати для кожної конкретної речовини константи a та b із знайдених дослідним шляхом T_C , P_C і V_C .

Тут виникає математична неузгодженість – невідомих величин дві, а рівнянь три. Отже, з математичної точки зору задача є переозначеною. В чому ж справа? Відповідь на це запитання полягає у наближеності рівняння *Ван-дер-Ваальса*. Переозначеність формально можна усунути, припустивши, що значення величини R є індивідуальним для кожної речовини (до речі, цим припущенням можна частково компенсувати наближеність рівняння *Ван-дер-Ваальса*) і знаходити R підстановкою виразів

$$b = \frac{1}{3}V_C, \quad a = 27\left(\frac{V_C}{3}\right)^2 P_C = 3P_C V_C^2$$

у формулу (5.37б), тоді маємо:

$$RT_C = \frac{8}{27} \frac{3P_C V_C^2}{\frac{1}{3}V_C} = \frac{8}{3} P_C V_C,$$

або для оберненого значення коефіцієнта стиснення $1/z_C$ (де $z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C}$), отримуємо:

$$\frac{1}{z_C} = \frac{RT_C}{P_C V_C} = \frac{8}{3} \approx 2,67. \quad (5.38)$$

Експеримент дає, наприклад, такі значення $1/z_C$: для водню – 3,13, для неону – 3,24, азоту – 3,41, для вуглекислого газу – 4,49, для водяної пари – 4,46 і т. ін. Якщо замість числа 2,67 використати ці експериментальні дані, то із формули (5.38) можна для кожної речовини знайти своє значення R і тим самим частково скомпенсувати наближеність рівняння *Ван-дер-Ваальса*. Але так майже ніколи не чинять через таке:

1) це піддає невиправданому сумніву поняття універсальності газової сталої R ;

2) експериментально критичні параметри T_C , V_C і P_C здебільшого визначаються з дуже різною точністю. Найгірше, як правило, вимірюється критичний об'єм, що обумовлено значенням

$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty$. Достатньо експериментатору навіть трохи помили-

тись у визначенні P_C , як це приведе до значної похибки у визначенні V_C .

Тому при знаходженні констант b і a шляхом підстановки дослідних даних, доцільно використовувати тільки дві формули – (5.37б) та (5.37в) – і величину R в них покласти рівною універсальній газовій сталій. Критичні параметри для деяких речовин наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Критичні параметри деяких речовин

Речовина	Критична температура T_C , К	Критичний тиск, P_C , МПа	Критичний молярний об'єм, $v_C \cdot 10^4$, м ³ /моль
Гелій He	5,19	0,227	57,4
Неон Ne	44,4	2,654	41,7
Аргон Ar	150,65	4,86	74,67
Криптон Kr	209,39	5,49	91,9
Ксенон Xe	289,74	5,83	118,29
Водень Н ₂	33,24	1,30	65,0
Азот N ₂	126,25	3,40	90,1
Кисень O ₂	154,58	5,043	78
Метан CH ₄	190,66	4,626	99,38
Етан C ₂ H ₆	305,33	4,871	147,1
Пропан C ₃ H ₈	369,85	4,247	200,0
Діоксид вуглецю CO ₂	304,13	7,375	94,04
Гексафторид сірки SF ₆	318,687	3,760	200,1
Вода H ₂ O	647,30	22,12	56
Ртуть Hg	1460	166,1	48
Літій Li	3200	68,9	66

Рівнянню Ван-дер-Ваальса можна надати вигляд зв'язку між трьома безрозмірними величинами – зведеними значеннями тиску

$\pi = \frac{P}{P_C}$, об'єму $\varphi = \frac{V}{V_C}$ і температури $\theta = \frac{T}{T_C}$. Дійсно, підставивши у рівняння Ван-дер-Ваальса вирази:

$$P = \pi P_C = \pi \frac{a}{27b^2}, \quad (5.39a)$$

$$V = V_C \varphi = 3b\varphi, \quad (5.39б)$$

$$T = \theta \frac{8a}{27Rb}, \quad (5.39в)$$

легко знайдемо формулу:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\theta, \quad (5.40)$$

яка має назву *зведеного рівняння Ван-дер-Ваальса*. В ньому індивідуальні значення a та b , а також R замінено на індивідуальні значення T_C , P_C і V_C .

Саме тому що із зведеного рівняння випала стала R (вона замінена індивідуальною характеристикою речовини), зведене рівняння *Ван-дер-Ваальса* дещо краще збігається з дослідом, ніж рівняння *Ван-дер-Ваальса* у звичайній формі запису.

На основі зведеного рівняння *Ван-дер-Ваальса* вперше був сформульований так званий *закон відповідних станів*, який звучить так: *у різних речовинах при однакових значеннях двох зведених параметрів, які входять у рівняння рівноважних станів, мають збігатися і треті зведені параметри. Цей закон, очевидно, є наближенням, бо його сформульовано на основі наближеного рівняння стану.*

Справа не тільки в тому, що при проведенні обчислень, було зроблено низку суто математичних спрощень (обірвали *віріальний* ряд і ряд розкладу логарифму, здійснили наближене ділення, використали модель *Сюзерленда* або застосували гіперболічну апроксимацію температурної залежності другого *віріального* коефіцієнта), а ще і в тому, що припускались справедливими закони класичної механіки, не брали до уваги можливу несферичність міжмолекулярних сил, наявність у молекул дипольного моменту і т. ін. Саме тому, що все це не враховувалось при формулюванні вищенаведеного спрощеного запису закону зведених станів, він виправдовується більш-менш точно тільки в межах груп споріднених речовин, наприклад, для інертних газів.

Наявність *критичного стану* речовини пояснює той експериментальний факт, що *ізотермічне стиснення тільки при $T < T_C$ супроводжується фазовим перетворенням газу в рідину*. Критичну точку можна обійти навколо будь-яким шляхом, який не проходить через двофазну область (див. рис. 5.2, 5.3, 5.4), і при цьому не помітити ніякого *фазового перетворення*.

До відкриття *критичних явищ* у науці існував термін «*постійні гази*». Він застосовувався для назви газів, які у ті часи (коли ще не була розвинута техніка отримання низьких температур) не вдавалося перетворити у рідину шляхом ізотермічного стиснення. Як було встановлено пізніше, після відкриття *Каньяр де-ля-Туrom* у 1823 році *критичних явищ*, у цих так званих «постійних газів» критична температура є значно нижчою за кімнатну. Усвідомивши необхідність досягнення докритичних температур, *Фарадей* першим шляхом охолодження здійснив зрідження ряд колишніх «постійних газів». Це стимулювало розробку техніки одержання низьких температур. На той час задачі зрідження газів і одержання низьких температур виявились тісно пов'язаними між собою.

Перші методи отримання низьких температур і зараз не втратили свого значення для науки та техніки.

На закінчення розгляду критичних явищ за *Ван-дер-Ваальсом* зупинимося на декількох важливих обставинах.

По-перше, зазначимо, що визначення *критичного стану* як такого, яким закінчуються двофазні стани речовини, допускає існування *критичних станів* не тільки у випадку співіснування рідини і пари. У церія, наприклад, відкрито *критичний стан*, яким закінчується крива фазових рівноваг між твердою фазою II (γ) і також твердою фазою IV (α).

По-друге, критичні явища рідина-пара існують і у сумішах. У випадку бінарних розчинів вони розташовуються на деякій лінії у термодинамічному просторі, де по одній з осей відкладається характеристика складу розчину, наприклад, концентрація. Заміна критичної точки лінією критичних точок породжує специфіку *критичних явищ* у сумішах.

По-третє, для сумішей відомі притаманні тільки їм критичні явища змішування, які настають у кінцях двофазних областей розшарування.

Незважаючи на явні відмінності вказаних груп *критичних явищ*, між ними є багато спільного. Крім того, всі ці критичні явища схожі на так звані фазові перетворення другого роду (ф.п.ІІр.), про які йтиметься в останніх розділах курсу. Ця *ізоморфність* поведінки речовин в околі критичних станів і поблизу ф.п.ІІр. є однією з причин відродження інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень *критичних явищ* у останні десятиріччя ХХ сторіччя.

§ 6. Термодинамічні функції газу Ван-дер-Ваальса

Вирази для термодинамічних функцій газу *Ван-дер-Ваальса* можна отримати на основі статистичної теорії цього рівняння (див. § 3 цього розділу). В §3 було одержано формулу для вільної енергії (5.27), яку можна записати у вигляді:

$$F = F_{\text{ид}} - kT \frac{N^2}{2V} \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr, \quad (5.41)$$

де $F_{\text{ид}}$ — це вільна енергія ідеального газу, яка дорівнює

$$\begin{aligned} F_{\text{ид}} &= -kTN \ln V - kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}N} \right] = \\ &= -kTN \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}N} V \right]. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Використавши формулу (5.29) для другого віріального коефіцієнта

$$B(T) = -\frac{N}{2} \int_0^{\infty} \left(e^{\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \quad (5.43)$$

і формулу (5.31) $B(T) = b - \frac{a}{RT}$, одержимо вираз для вільної енергії газу Ван-дер-Ваальса у вигляді:

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} B(T) = F_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right). \quad (5.44)$$

Виходячи з цього рівняння, можемо розрахувати всі інші термодинамічні функції газу Ван-дер-Ваальса, а саме: ентропію

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(F_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right)_V = S_{\text{ид}} - \frac{bR}{V}, \quad (5.45)$$

внутрішню енергію

$$\begin{aligned} U = F + TS &= \left[F_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right] + T \left(S_{\text{ид}} - \frac{bR}{V} \right) = \\ &= (F_{\text{ид}} + TS_{\text{ид}}) + \left(\frac{RTb}{V} + \frac{RTa}{VRT} + \frac{RTb}{V} \right) = U_{\text{ид}} - \frac{a}{V}, \end{aligned} \quad (5.46)$$

ентальнію

$$\begin{aligned} H = U + PV &= U_{\text{ид}} - \frac{a}{V} + RT \left(1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) = \\ &= U_{\text{ид}} + RT - \frac{a}{V} + \frac{RTb - a}{V} = H_{\text{ид}} - \frac{a}{V} + RT \frac{b}{V} - \frac{a}{V} = \\ &= H_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{2a}{RT} \right), \end{aligned} \quad (5.47)$$

термодинамічний потенціал Гіббса

$$\begin{aligned} \Phi = U - TS + PV &= F + PV = \left[F_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right] + \\ &= RT \left[1 + \frac{B(T)}{V} \right] = F_{\text{ид}} + \frac{RT}{V} b - \frac{a}{V} + RT + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) = \\ &= (F_{\text{ид}} + RT) + \frac{RT}{V} b - \frac{a}{V} + \frac{RT}{V} b - \frac{a}{V} = \Phi_{\text{ид}} + \frac{2}{V} (RbT - a). \end{aligned} \quad (5.48)$$

На закінчення розгляду питання про термодинамічні функції ван-дер-ваальсівського газу зазначимо, що лише вільна енергія отримана тут як функція своїх природних аргументів T і V . Всі інші

термодинамічні потенціали (U , H і T) визначені через ці ж аргументи, які не є природними для них. Тому вирази *внутрішньої енергії* U (5.46), *ентальнії* H (5.47), *термодинамічного потенціалу Гіббса* Φ (5.48), а також запис для *ентропії* S (5.45) не можна відносити до характеристичних функцій (див. § 13 першого розділу), хоч ці формули і бувають корисними при проведенні окремих обчислень, в чому ми впевнимось у наступних двох параграфах.

§ 7. Зрідження газів і деякі класичні методи одержання низьких температур

Як зазначалось вище, перші кроки на шляху розробки техніки одержання низьких температур були тісно пов'язані з використанням особливостей поведінки реальних речовин, зокрема з можливістю зрідження реальних газів ізотермічним стисненням при $T < T_c$.

Усвідомивши необхідність підходу до критичних температур шляхом охолодження, *Фарадей* першим зрідив ряд так званих «постійних газів». Зрозуміло, що для подальших спроб зрідження газів необхідно було розробити *техніку одержання низьких температур*. На перших етапах техніка одержання низьких температур і проблема зрідження газів були тісно пов'язані між собою. Перші методи одержання низьких температур, які ще й зараз не втратили свого значення для науки і техніки, базуються на істотній відміні поведінки внутрішньої енергії та інших термодинамічних функцій реальних газів порівняно із простою формулою для внутрішньої енергії ідеального (або просто розрідженого) газу $U = \frac{i}{2}RT$.

Поступово арсенал засобів отримання низьких температур значно розширився, розвинулись дослідження характеристик різних речовин при низьких температурах, виникла окрема галузь науки – *фізика низьких температур*.

Всі методи одержання низьких температур можна поділити на дві великі групи. До *першої* групи належать методи, в яких використовуються *квазістатичні оборотні процеси*, а до *другої* – ті, в яких істотну роль відіграють *нерівноважні необоротні процеси*.

Ідея всіх методів першої групи базується на тому, що *ентропія відображає упорядкованість у системі*. Вона залежить як від температури тіла (системи), так і від значення інших параметрів чи кількісних характеристик-факторів, які впливають на ступінь упорядкованості системи. Якщо в координатах S, T побудувати залежність $S = S(T)$ для якоїсь системи один раз, коли на систему не діють додаткові впорядковуючі фактори, а другий раз, коли такі впливи існують, то крива $S(T)$ для другого випадку розта-

шується на графіку нижче кривої, побудованої при відсутності дії таких факторів (рис. 5.18). Такими упорядковуючими факторами можуть бути підвищений зовнішній тиск, зовнішнє магнітне поле і т. ін.

Якщо при $T = \text{const}$ (система у термостаті) «увімкнути» дію упорядковуючого фактора, то ентропія системи знизиться – точка, яка зображає стан системи, перейде з верхньої кривої на нижню по вертикалі. Далі систему треба теплоізулювати і після цього квазі-

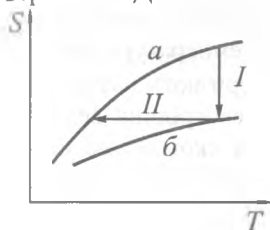


Рис. 5.18. Температурні залежності ентропії однієї і тієї ж речовини: *а* – без дії упорядковуючого зовнішнього фактора; *б* – при наявності дії упорядковуючого зовнішнього фактора

статично (при $S = \text{const}$) «вимкнути» дію упорядковуючого фактора. При такому оборотному процесі температура системи знижується – конфігураційна точка на графіку (рис. 5.18) по горизонталі переходить з нижньої кривої на верхню. Модельно це можна пояснити таким чином.

Після припинення дії упорядковуючого фактора в системі відбувається самочинний процес перерозподілу внутрішньої енергії між різними її складовими частинами. Енергія трансляційного хаотичного руху молекул газу (чи енергія теплових коливань частинок у кристалі) витрачається на процес розупорядкування, тобто переходить, хоч би частково, у потенціальну енергію, і тому система охолоджується.

Коли робочим тілом холодильної машини є текуче середовище, а упорядковуючим фактором служить підвищений тиск, то ефект зниження температури виявляється особливо великим, якщо при збільшенні тиску відбувається конденсація, а при зменшенні тиску – випаровування. Саме такий процес ізотермічної конденсації із подальшим ізоентропійним випаровуванням був вперше застосований швейцарським вченим *Пітке* для отримання зрідженого повітря. Він реалізував наступний «ланцюжок».

1) При кімнатній температурі зрідив сірчаний ангідрид, критична температура якого вища за кімнатну ($t_{\text{кр}} = +218,3^\circ\text{C}$).

2) Зрідженим сірчаним ангідридом був охолоджений вуглекислий газ, критична температура якого $t_{\text{кр}} = 31,1^\circ\text{C}$.

3) Випаровуванням зрідженого CO_2 була досягнута температура, яка виявилась нижчою за критичну температуру повітря ($t_{\text{кр}} = -140,7^\circ\text{C}$). Стиснення охолодженого у такий спосіб повітря перевело його у зріджений стан.

Якщо при зменшенні тиску змусити систему «працювати» не тільки проти внутрішніх сил, а ще й забезпечити умови для вико-

нання системою роботи проти якихось зовнішніх сил, то зниження температури буде більшим. Цю ідею реалізовано в *детандері Клода*¹, а *Каніца* використав її при побудові свого високоефективного турбодетандера. Таке устаткування вже давно перейшло з наукових лабораторій на промислові підприємства. Зокрема, в металургії використовується зріджене повітря для отримання великих кількостей кисню, необхідного для піддуву у домни при виробництві якісних металів. Другий основний компонент повітря – азот, у зрідженому вигляді є побічним продуктом видобутку кисню. Він використовується як холодоагент, бо його температура кипіння становить $t_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$. Зріджений азот зберігають і транспортують у спеціальних двостінних цистернах – своєрідних величезних дьюарівських посудинах, і це виявляється економічно більш вигідним, ніж організовувати зрідження азоту біля місць його споживання.

Прикладом використання необоротних процесів для одержання ефекту зниження температури системи є метод, який базується на використанні *ефекту Джоуля–Томсона*. Перед тим, як розглядати сутність і спосіб застосування цього ефекту, зупинимось на аналізі більш простого, з принципової точки зору, *ефекту Джоуля* – зміні температури газу при його розширенні в пустоту. Очевидно, що це є необоротний процес, бо при такому розширенні немає протидіючих зовнішніх сил ($P_{\text{в}} = 0$), і тому робота $\delta A = 0$. Цей процес можна здійснити, відкривши кран, вмонтований у трубці, яка з'єднує добре відкачаний балон *B* з балоном *A*, попередньо заповненим газом

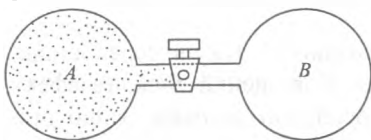


Рис. 5.19. Ідеалізована схема постановки досліду для спостереження ефекту Джоуля

(рис. 5.19). Завдяки швидкому розширенню теплообмін не встигає відбутись, а отже, цей процес одночасно є і адіабатним ($\delta Q = 0$). Таким чином, ефект Джоуля мусить мати місце при *ізовнутрішньоенергетичному* процесі ($\Delta U = 0$). Якщо газ вважати ван-дер-ваальсівським, то з формули

$$(5.44) \text{ і } \Delta U = \Delta \left(C_V T - \frac{a}{V} \right) = 0 \text{ впливає, що}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{a}{C_V V^2}. \quad (5.49)$$

Таким чином, газ *Ван-дер-Ваальса* мусить завжди охолоджуватись при адіабатному розширенні в пустоту. Цей висновок пояс-

¹ Детандер – пристрій для зріджування газів.

нюються моделлю *Сюзерленда*, яка лежить в основі розрахунків властивостей газу *Ван-дер-Ваальса* (див. § 3). Як видно із рис. 5.20а, розширення та пов'язане з ним збільшення середніх відстаней між центрами молекул у моделі *Сюзерленда* (рис. 5.20а) обов'язково супроводжується зменшенням абсолютної величини потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії, тобто її зростанням із урахуванням знаку. Зростання потенціальної енергії в ізольованій системі ($\delta A = 0$, $\delta Q = 0$, $\delta U = \text{const}$) повинно супроводжуватись зменшенням кінетичної енергії руху молекул, тобто зменшенням температури газу.

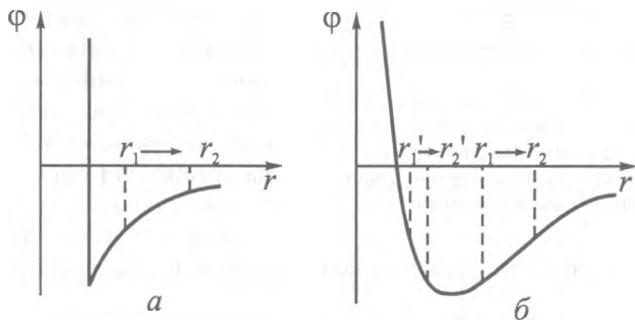


Рис. 5.20. Пояснення за допомогою модельних потенціалів міжчастинкової взаємодії позитивного і негативного ефектів Джоуля: а – за допомогою потенціалу *Сюзерленда* можна пояснити лише охолодження газу; б – потенціал *Леннарда-Джонса* залежно від початкової середньої відстані між частинками і кінцевим середнім її значенням пояснює як охолодження, так і нагрівання газу при розширенні його у пастоту (при $U = \text{const}$).

Реальна крива залежності потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії не має «вертикальної стінки», як це добре видно із рис. 5.20б. Тому залежно від того, де по осі об'ємів (або осі середніх відстаней між молекулами) розташований «робочий» інтервал об'ємів, розширення може привести як до зниження температури газу, так і до її підвищення. Геометричні місця точок на діаграмах стану типу P, T або T, V , де відбувається зміна знаку ефекту *Джоуля*, називається *кривою інверсії* цього ефекту (очевидно, що на самій цій кривій диференціальний ефект Джоуля є відсутнім

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_v = 0).$$

Для спостереження ефекту *Джоуля* потрібні дуже чутливі і неінерційні термометричні датчики, оскільки величина ефекту є незначною та й забезпечити умову адіабатичності протягом тривалого часу не вдається. Газ досить швидко приходить у стан теплової рівноваги зі стінками посудини. Не маючи у своєму розпорядженні необхідної термометричної апаратури, *Джоуль* не зміг правильно

зафіксувати очікуваний ним ефект. Натомість він разом із Томсоном поставив досліди зі спостереження дещо іншого ефекту – ефекту Джоуля – Томсона. Суть його (рис. 5.21) полягає у неперервному продавлюванні газу через пористу перегородку (дроселювання), яка перекидає теплоізолювану трубу. Завдяки стаціонарності процесу (масова швидкість дроселювання $dm/dt = \text{const}$), встановлюється певна постійна різниця температур між зонами,

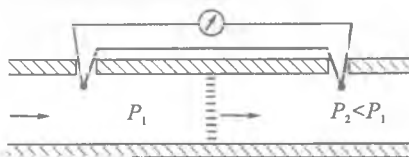


Рис. 5.21. Прилад для виявлення і дослідження ефекту Джоуля – зміни температури газу при дроселюванні (продавлюванні газу через пористу перепону при відсутності теплообміну, коли $H = \text{const}$)

в яких тиск газу різний. Таке необоротне дроселювання здійснюється завдяки неперервному виконанню роботи над кожною порцією газу, теплова функція якої залишається незмінною. Отже, при ефекті Джоуля–Томсона є сталою ентальпія $H = \text{const}$ на відміну від ефекту Джоуля, де сталою є внутрішня енергія $U = \text{const}$. За визна-

ченням, коефіцієнт диференціального ефекту Джоуля–Томсона є

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H. \text{ Він, як показує дослід, також може бути як додатним}$$

(при охолодженні), так і від'ємним (при нагріванні), залежно від того, в якій області параметрів стану газу здійснюється дроселю-

вання. Геометричне місце точок, де $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0$ називається

кривою інверсії ефекту Джоуля–Томсона.

Наближену теорію диференціального ефекту Джоуля–Томсона можна побудувати, продиференціювавши формулу (5.46) для ентальпії ван-дер-ваальсівського газу:

$$\begin{aligned} dH &= \frac{3}{2} R dT + R \frac{V}{V-b} dT + RT \frac{-VdV + (V-b)dV}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2} dV = \\ &= R \left[\frac{3}{2} + \frac{V}{V-b} \right] dT - \frac{RTbV^2 - 2a(V^2 - 2Vb + b^2)}{(V-b)^2 V^2} dV. \end{aligned}$$

Оскільки при ефекті Джоуля–Томсона $H = \text{const}$, а $dH = 0$, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_H = \frac{RTbV^2 - 2aV^2 \left[1 - 2\frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} \right]}{R \left[\frac{3}{2} + \frac{V}{V-b} \right] V^2 (V-b)^2} \approx \frac{RTb - 2a \left[1 - 2\frac{b}{V} \right]}{R \left[\frac{3}{2} + \frac{V}{V-b} \right] (V-b)^2}. \quad (5.50)$$

Крива інверсії ефекту Джоуля–Томсона, очевидно, визначається рівністю нулів чисельника правої частини знайденого рівняння. Отже, рівняння цієї кривої, яке пов'язує температуру і об'єм інверсії, має вигляд:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - 2 \frac{b}{V_i} \right). \quad (5.51)$$

Знайдена залежність зображається гіперболою у координатах T_i, V_i (рис. 5.22а).

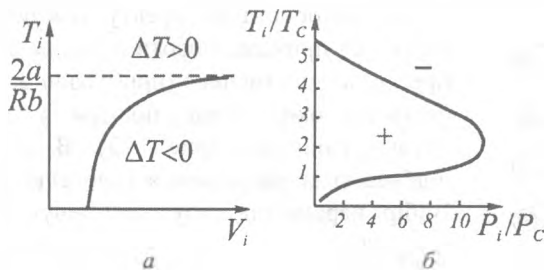


Рис. 5.22. Вигляд кривих інверсії ефекту Джоуля–Томсона

Використовуючи формулу (5.50) і замінивши в ній наближено $dV \approx -\frac{RT}{P^2} dP$, одержимо вираз для коефіцієнта диференціального ефекту Джоуля–Томсона μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{RT}{P^2} \frac{RTb - 2a \left[1 - 2 \frac{b}{V} \right]}{\left[\frac{3}{2} + \frac{V}{V-b} \right] (V-b)^2}. \quad (5.52)$$

Подібним наближенням чином (заміна $V \approx \frac{RT}{P}$) можна записати формулу для температури інверсії у вигляді:

$$T_i \approx \frac{2a}{Rb} \left(1 - 2 \frac{b}{RT} P \right). \quad (5.53)$$

Згідно з цією формулою температура інверсії мусить лінійно зменшуватись при підвищенні тиску, починаючи з точки $P = 0$, $T_i = \frac{2a}{Rb}$. Реальну криву інверсії в зведених координатах $\frac{T_i}{T_c}, \frac{P}{P_c}$ наведено на рис. 5.22б.

На практиці ефект *Джоуля–Томсона* використовують при нескінченному перепаді тисків. За таких умов цей ефект називають *інтегральним ефектом Джоуля–Томсона*. Зрозуміло, що від формул диференціального ефекту можна порівняно просто перейти до описання інтегрального ефекту.

Навіть із наближеної теорії *Джоуля–Томсона* видно, що він властивий тільки реальним газам і істотно залежить від характеристик міжмолекулярної взаємодії. Його використовують для визначення поправок на неідеальність газу при реалізації термодинамічної шкали температур за допомогою газового термометра.

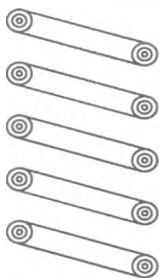


Рис. 5.23. Розріз змійовика машини Лінде

На використанні ефекту *Джоуля–Томсона* базується принцип роботи *машини Лінде*. Компресор подає стиснене (приблизно до 100 атм) і частково охолоджене повітря у внутрішню трубку змійовика (рис. 5.23). В кінці трубки відбувається розширення (дреселювання) газу. Вибір параметрів газу забезпечує в цій зоні $\mu > \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)$, що дає зниження температури

газу, який далі йде по більш широкій трубці, і в кінці якої дроселює ще в більш широку трубу. Тут знову має місце $\Delta T < 0$. З кінця найширшої труби вже виходить зріджений газ.

Крім принципово важливого ефекту *Джоуля–Томсона* в машині Лінде застосовується ще одна технічно важлива деталь – *принцип протитечії*. Охолоджені порції газу, які рухаються по більш широкій трубці, охолоджують ті порції газу, що рухаються назустріч по більш вузькій трубці.

До класичних методів одержання низьких температур належать і методи, які використовують так зване *магнітне охолодження*. Вони належать до розряду квазістатичних методів. Зовнішнім упорядковуючим фактором тут виступає магнітне поле, яке упорядковує орієнтацію магнітних моментів іонів парамагнітної солі – фактично, упорядковується орієнтація магнітних моментів неспарених електронів. Очевидно, що для здійснення такої орієнтації необхідно, щоб енергія переорієнтації електрона, яка пропорційна добутку величини його магнітного моменту μ_e на величину зовнішнього магнітного поля H_z , була більшою за середню енергію теплового руху при початковій температурі $\mu_e H_z \geq kT$. Коли ж зовнішнє поле виключається ($H_z \rightarrow 0$), то для розупорядкування раніше зорієнтованих спінів електронів необхідно, щоб середня енергія теплового руху при кінцевій температурі дещо перевищувала енергію магнітної взаємодії зорієнтованої спінової підсистеми. Середня вели-

чина енергії такої взаємодії, що припадає на один «спін», оцінюється як добуток величини магнітного моменту електрона на величину деякого внутрішнього ефективного поля $H_{\text{вн}}$ ($kT_{\text{кінц}} \geq \mu H_{\text{вн}}$). На основі таких оціночних співвідношень видно, що для здійснення магнітного охолодження потрібне тим більше початкове магнітне поле, чим вищою є початкова температура. Для того, щоб не треба було застосовувати величезні зовнішні поля, перед намагніченням парамагнітну сіль спочатку охолоджують якимось зрідженим газом. Звичайно для цього використовують рідкий гелій, температура якого при зовнішньому атмосферному тиску становить $\approx 4\text{K}$.

Іншим варіантом методу магнітного охолодження є використання для упорядковування не магнітних моментів електронів, а магнітних моментів ядерних спінів. Оскільки ядерні магнітні моменти в тисячі разів менші за магнітний момент електрона, то ядерне магнітне охолодження доцільно починати із ще більш низьких початкових температур порівняно з електронним магнітним охолодженням.

§ 8. Найпростіші оборотні ізопроцеси з одним молекул ван-дер-ваальсівського газу

Як і при розгляді ізопроцесів з ідеальним газом, розгляд ізопроцесів з ван-дер-ваальсівським газом почнемо з аналізу ізохорного процесу, рівнянням якого є $V = \text{const}$ або

$$P = \frac{R}{V-b}T - \frac{a}{V^2}.$$

На рисунку 5.24 наведено лінійну зміну тиску від температури. На нахил прямої і на положення точки перетину цієї прямої з віссю температур впливає значення V .

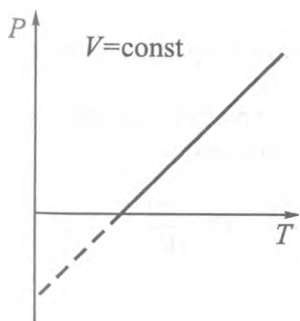


Рис. 5.24. Ізохорний процес ($V = \text{const}$) з газом Ван-дер-Ваальса у координатах P, T .

Від'ємні тиски (розтягнута рідина) отримуються при температурах

$$T < \frac{a(V-b)}{RV^2}.$$

Робота при цьому процесі не виконується, тобто $\delta A = PdV = 0$. Зміна внутрішньої енергії відповідно до (5.44)

$$\text{при } V = \text{const} \text{ становить } \Delta U = \frac{3}{2}R\Delta T,$$

звідки відразу стає зрозуміло, що ізохорна теплоємність ван-дер-ваальсівського газу збігається з відповідною теплоємністю ідеального газу:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (5.54)$$

Просто обчислюється і тепловий ефект:

$$Q = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T.$$

Встановивши співпадання ізохорних теплоємностей ідеального і ван-дер-ваальсівського газів, можемо надалі формулу для внутрішньої енергії записувати скорочено: $U = C_V T - \frac{a}{V^2}$. Відповідні зміни можна внести і у вираз для ентальпії.

Далі доцільно розглянути ізотермічний процес, рівнянням якого є: $T = \text{const}$ і $P = RT \frac{1}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. Вигляд відповідних кривих нами вже аналізувався (див. рис. 5.15). Робота ван-дер-ваальсівського газу при ізотермічному розширенні легко обчислюється:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (5.55)$$

Зміна внутрішньої енергії при $T = \text{const}$ становить, згідно (5.44), $\Delta U = -a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$, отже, тепловий ефект ізотермічного процесу дорівнюватиме:

$$Q = \Delta U + A = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} \neq 0. \quad (5.56)$$

Відповідно, теплоємність для ізотермічного процесу буде нескінченною.

Дещо складнішим є розгляд ізобарного процесу для ван-дер-ваальсівського газу, рівнянням якого є $P = \text{const}$ або:

$$T = \frac{1}{R} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = \frac{1}{R} \left(PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} \right). \quad (5.57)$$

Оскільки для газів $\frac{a}{V} \ll P$, то для них зв'язок між P і V є близьким до лінійного. При малих значеннях P цей зв'язок істотно ускладнюється.

Робота газу при ізобарному процесі обчислюється просто:
 $A = P(V_2 - V_1)$. Зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = C_v \Delta T - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = C_v \Delta T + \frac{a}{V_1 V_2} \Delta V.$$

Тепловий ефект, очевидно, становить:

$$Q = \Delta U + A = C_v \Delta T + \frac{a}{V_1 V_2} \Delta V + P \Delta V = C_v \Delta T + \left(P + \frac{a}{V_1 V_2} \right) \Delta V. \quad (5.58)$$

Теплоємність при ізобарному процесі дорівнюватиме:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left[\frac{dU + \delta A}{dT} \right]_p = \left[\frac{C_v dT + \left(\frac{a}{V^2} + P \right) dV}{dT} \right]_p = \\ &= C_v + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1} = C_v + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \quad (5.59a) \\ &= C_v + R \frac{\left(P + \frac{a}{V^2} \right)}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}. \end{aligned}$$

Для подальшого аналізу зручно другий доданок записати через зведені величини, тобто зробити підстановку $P = \pi \frac{a}{27b^2}$, $V = 3\phi b$ (див. формули (5.39a), (5.39б)). Тоді:

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + R \frac{\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{\phi^2 9b^2}}{\pi \frac{a}{27b^2} - \frac{a}{9\phi^2 b^2} + \frac{2ab}{27\phi^3 b^3}} = \\ &= C_v + R \frac{\frac{a}{27b^2} \left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right)}{\frac{a}{27b^2} \left(\pi - \frac{3}{\phi^2} + \frac{2}{\phi^3} \right)} = C_v + R \frac{\pi + \frac{3}{\phi^2}}{\pi - \frac{3}{\phi^2} + \frac{2}{\phi^3}}. \quad (5.59б) \end{aligned}$$

Із формул (5.59a) та (5.59б) перш за все видно, що для газу Ван-дер-Ваальса не виконується формула Майєра ($C_p = C_v + R$), бо множник при R не дорівнює одиниці. Більше того, при наближенні

до критичного стану цей множник прямує до нескінченності (бо π і ϕ прямують до одиниці). Отже, в критичному стані $C_p - C_v = \infty$ і $C_p = \infty$, що якісно добре узгоджується з експериментальними даними.

Для розгляду адіабатного (ізоентропійного, $S = \text{const}$) процесу зручно скористатися формулою (5.47) у вигляді:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = R \ln(V - b) + C_v(1 + \ln T) - B = \text{const}, \quad (5.60)$$

із якого для рівняння адіабатного процесу одержуємо вираз:

$$C_v \ln T + R \ln(V - b) = \text{const}, \quad (5.61a)$$

записавши який у формі:

$$C_v \ln T + R \ln(V - b) = C_v \ln T_I + R \ln(V_I - b), \quad (5.61b)$$

знаходимо рівняння адіабати для ван-дер-ваальсівського газу:

$$C_v \ln \frac{T}{T_I} = R \ln \frac{V_I - b}{V - b}, \quad \frac{C_v}{R} \ln \left(\frac{T}{T_I} \right) = \ln \frac{V_I - b}{V - b}, \quad \left(\frac{T}{T_I} \right)^{\frac{C_v}{R}} = \frac{V_I - b}{V - b},$$

$$T^{\frac{C_v}{R}} (V - b) = \text{const}. \quad (5.62)$$

Шляхом підстановки в (5.62) температури із рівняння Ван-дер-Ваальса отримуємо рівняння адіабати в координатах P, V :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) (V - b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{const},$$

або

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)^{\frac{R+C_v}{C_v}} = \text{const}, \quad (5.63a)$$

або ще в такому вигляді:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)^{\frac{R+C_v}{C_v}} = \left(P_I + \frac{a}{V_I^2} \right) (V_I - b)^{\frac{R+C_v}{C_v}}. \quad (5.63b)$$

У координатах P, T рівняння адіабати ван-дер-ваальсівського газу одержати дещо складніше. Розв'язавши (5.63b), відносно P отримаємо:

$$P = \frac{\left(P_I + \frac{a}{V_I^2} \right) (V_I - b)^{\frac{R+C_v}{C_v}}}{(V - b)^{\frac{R+C_v}{C_v}}} - \frac{a}{V^2}.$$

Тепер можемо обчислити і роботу при адіабатному процесі:

$$\begin{aligned}
 A &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \left(P_I + \frac{a}{V_I^2} \right) (V_I - b)^{\frac{R+C_V}{C_V}} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{(V-b)^{\frac{R+C_V}{C_V}}} - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = \\
 &= - \frac{\left(P_I + \frac{a}{V_I^2} \right) (V_I - b)^{\frac{R+C_V}{C_V}}}{-\frac{R+C_V}{C_V} + 1} (V-b)^{\frac{R+C_V}{C_V} - 1} \Bigg|_{V_1}^{V_2} - a \left(-\frac{1}{V} \right) \Bigg|_{V_1}^{V_2} = \\
 &= C_V \Delta T + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).
 \end{aligned}$$

Зміну внутрішньої енергії знаходимо із виразу:

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

Тепловий ефект при адіабатному процесі за визначенням нульовий ($Q=0$), відповідно теплоємність $C_S = \infty$.

Політропний процес у загальному плані для ван-дер-ваальсівського газу потрібно починати розглядати зі знаходження рівняння процесу, використовуючи перше начало термодинаміки $\delta Q = dU + \delta A$, яке можна конкретизувати і записати у вигляді:

$$CdT = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV + PdV, \quad (5.64)$$

або, скориставшись рівнянням Ван-дер-Ваальса і підставивши

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \text{ запишемо:}$$

$$(C_V - C) dT + \frac{a}{V^2} dV = -\frac{RT}{V-b} dV + \frac{a}{V^2} dV,$$

звідки

$$(C_V - C) dT = -\frac{RT}{V-b} dV, \text{ або } \frac{C_V - C}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V-b}. \quad (5.65)$$

Пам'ятаючи, що для ван-дер-ваальсівського газу $C_V = \frac{3}{2}R = \text{const}$, проінтегрувавши вираз (5.65), знаходимо:

$$\frac{C_V - C}{R} \ln T = -\ln(V-b) + \text{const},$$

$$T^{\frac{C_V - C}{R}} (V - b) = \text{const.} \quad (5.66a)$$

Добувши відповідний корінь, вираз (5.66a) можемо переписати у вигляді

$$T(V - b)^{\frac{R}{C_V - C}} = \text{const.} \quad (5.66b)$$

Скориставшись знову рівнянням Ван-дер-Ваальса, можемо підставити

$$T = (V - b) \left(P + \frac{a}{V^2} \right) / R \text{ і одержати } (V - b)^{\frac{R - C_V + C}{C_V - C}} / \left(P + \frac{a}{V^2} \right)^{\frac{R}{C_V - C}} =$$

$$= \text{const, а добувши корінь записати рівняння політропного процесу:}$$

$$\frac{(V - b)^{\frac{C_V - C - R}{R}}}{\left(P + \frac{a}{V^2} \right)} = \text{const.} \quad (5.66b)$$

Теплота і робота при політропному процесі розраховується так само, як і при адіабатному, а зміна внутрішньої енергії уже є відомою:

$$\Delta U = C_V \Delta T - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (5.67)$$

§ 9. Поширення звуку в газах

Газ легко всебічно стискується і практично не протидіє зсувним зусиллям. Тому в газах добре поширюються лише хвилі згущення і розрідження, тобто поздовжні хвилі (за винятком дуже високих частот). Поширення механічних хвиль в газах супроводжується малим їх поглинанням. Тому у першому наближенні цей процес описується простим хвильовим рівнянням:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}, \quad (5.68)$$

де $a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho K_T}}$ – фазова швидкість хвилі в ізотропному середовищі,

яке характеризується густиною ρ , відношенням $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ та ізотер-

мічною стисливістю $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

Розв'язком хвильового рівняння є рівняння плоскої хвилі $x = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} \pm \frac{x}{\lambda} \right)$. У випадку ідеального газу обернена величина ізотермічної стисливості дорівнює тиску:

$$\frac{1}{K_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V} \right) = V \frac{RT}{V^2} = P \quad (5.69)$$

і, відповідно, швидкість звуку не залежить від тиску:

$$a^2 = \gamma \frac{P}{\rho} = \gamma \frac{P}{\mu P} RT = \gamma \frac{RT}{\mu} \neq f(P). \quad (5.70)$$

Підрахуємо швидкість механічних (звукових чи ультразвукових) хвиль у такому реальному газі, рівняння рівноважних станів якого наближено можна записати у вигляді:

$$P = RT \left[\frac{1}{V} + \frac{2B(T)}{V^2} \right].$$

У цьому випадку обернена величина стисливості має два доданки:

$$\frac{1}{K_T} = -VRT \left[-\frac{1}{V^2} - \frac{2B(T)}{V^3} \right] = \frac{1}{V} \left[RT + \frac{RT}{V} 2B(T) \right]. \quad (5.71)$$

В другому поправочному доданку можна ввести наближену заміну $\frac{RT}{V} \approx P$, і тоді формула для квадрата швидкості звуку набуває вигляду:

$$\begin{aligned} a^2 &= \gamma \frac{V}{\mu} \frac{1}{V} \left[RT + 2PB(T) \right] = \\ &= \frac{\gamma}{\mu} \left[RT + 2PB(T) \right]. \end{aligned} \quad (5.72)$$

Отже, вивчаючи залежність швидкості поширення звуку (ультразвуку) від тиску при різних температурах (рис. 5.25), можемо знайти температурну залежність другого віриального коефіцієнта.

Чому ж йдеться саме про *ультразвук*? Справа в тому, що із теорії випромінювання хвиль джерелами впливає, що для одержання плоских хвиль,

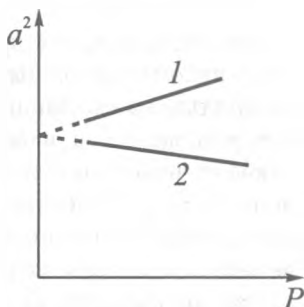


Рис. 5.25. Залежність квадрата швидкості a^2 поширення звуку газу від тиску P : 1 – при температурі, вищій за температуру Бойля ($T > T_b$); 2 – при температурі, нижчій за температуру Бойля ($T < T_b$)

які є дуже зручними для кількісних вимірювань їхніх швидкості та коефіцієнтів поглинання, необхідно, щоб довжина хвилі $\lambda = \frac{a}{v}$

була значно меншою за лінійні розміри джерела. При використанні частот $\nu = 10^3 \dots 10^6$ Гц (тобто ультразвукових хвиль) величини довжин хвиль λ для реальних речовин становлять міліметри або навіть малі частки міліметра. Отже, для одержання плоских хвиль достатньо мати джерело у вигляді, скажімо, плоскої круглої пластини діаметром $d \approx 1$ см.

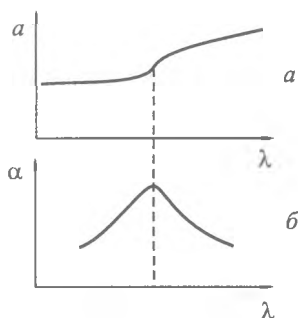


Рис. 5.26. Залежність швидкості a (а) і поглинання α (б) ультразвуку в газі від довжини хвилі λ

На початку створення і розвитку методів ультраакустичних досліджень перехід до все більших частот не супроводжувався якимись новими явищами, хоч із загальних міркувань можна було чекати (за аналогією з електромагнітними хвилями), що повинна існувати залежність швидкості механічних хвиль від частоти – *дисперсія звуку*. Вперше явище дисперсії механічних хвиль спостерігалось у CO_2 . Як же її можна було зрозуміти на основі формули для швидкості звуку?

У найпростішому випадку залежність внутрішньої енергії від частоти ($U=U(\nu)$) повністю обумовлюється за-

лежністю $\gamma = \frac{i+2}{i} = \gamma(\nu)$. Справа в тому, що при високих частотах

у зоні стиснення, яке практично відбувається адіабатно, збільшується питома внутрішня енергія. Але цей надлишок спочатку зосереджується на «зовнішніх» ступенях вільності молекул і не встигає перерозподілитись рівномірно за всіма ступенями вільності. Ефективне їх число ніби зменшується, що і приводить до зростання величин γ та a^2 . В області найбільш швидкої зміни величини швидкості a аналогічно оптичним явищам спостерігається і аномально велике поглинання звукових хвиль (рис. 5.26). Таким чином, дослідження *дисперсії* швидкості звуку і «аномального» поглинання дають змогу вивчити такі тонкі ефекти як *релаксаційні процеси* в молекулах газу.

Розділ шостий

ТВЕРДИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

Другим досить добре вивченим агрегатним станом речовини є твердий стан речовини. На діаграмі стану (рис. 1) він займає область поверхні P – V – T , яка позначена літерою κ . У поведінці твердих тіл в більшій мірі, ніж в газах, проявляють себе квантові закони. Тому в межах загального курсу (до вивчення квантової фізики) доводиться обмежуватись в багатьох випадках тільки якісним розглядом фізики твердих тіл.

§ 1. Основні макровластивості твердих тіл

На відміну від газів *тверді тіла* зберігають свій об'єм і свою форму. Тут (щоб бути строгим) треба зазначити, що збереження об'єму і форми має місце тільки тоді, коли тверде тіло знаходиться в стані рівноваги або із власною насиченою парою, або із власним розплавом чи насиченим розчином. Із повсякденного досвіду знаємо, що при порушенні рівноваги тверде тіло (наприклад, сніжинки) може розплавитись і тим самим втратити і свій об'єм, і свою форму. Тверде тіло може також «висохнути» – сублімувати, тобто речовина з твердого стану може перейти зразу в газоподібний. Але переважна більшість твердих тіл, перебуваючи в нерівноважному стані, дуже повільно змінює свою форму і об'єм. Мільйонами років каміння скель, сталінні вироби практично не змінюють ні своєї форми, ні свого об'єму, бо відповідні процеси (наприклад, сублімація) відбуваються нескінченно повільно.

Тверді тіла прийнято розподіляти на *кристалічні* і *аморфні*, хоч останні, мабуть, доцільніше відносити до так званих дуже переохолоджених рідин. Характерною відмінністю кристалічних тіл від

аморфних є те, що при заданому тиску *кристалічні* тіла плавляться при цілком певному значенні температури, тоді як *аморфні* тіла поступово розм'якшуються при зміні температури.

Кристалічні тіла поділяють на *монокристалічні та полікристалічні*. Сама назва вже вказує на те, що полікристал складається із багатьох монокристалів, які щільно прилягають один до одного. Монокристалам властива *анізотропія* багатьох фізичних властивостей, тобто залежність значення тої чи іншої фізичної величини (наприклад, теплопровідності) від напрямку у монокристалі. Анізотропія проявляється, зокрема, і у правильній зовнішній формі вільно вирощеного монокристала. Якщо при рості монокристала у поступово охолоджуваному розплаві чи розчині йому не заважають стінки посудини, якщо є практично відсутніми *градієнти температури*, якщо в рідині або в газовій фазі є відсутньою конвекція, то монокристал виростає у вигляді того чи іншого правильного багатогранника. Надалі ми розглядатимемо майже виключно монокристали. Вивчення їхньої зовнішньої форми спричинили ще в XVIII столітті створення спеціальної галузі науки – *кристалографії*.

Нагадаємо, що кожний багатогранник має певне число граней, ребер і вершин. З дослідних даних було відомо, що одна і та ж речовина, кристалізуючись при трохи відмінних зовнішніх умовах, може давати монокристали різної зовнішньої форми. Але які б зовнішньо різні монокристали не утворювались при кристалізації однієї і тієї ж речовини, у них завжди можна знайти так звані відповідні грані і пересвідчитись у тому, що кути між відповідними гранями різних монокристалів даної речовини завжди виявляються однаковими. Цей факт називається *законом Стеню*.

Про правильні багатогранники говорять, що вони є симетричними. Кожен з нас має певне інтуїтивне якісне уявлення про симетрію. Але для кількісного її описання потрібні якісь об'єктивні характеристики. Такими характеристиками є так звані *елементи симетрії*. Під елементом симетрії розуміють операцію, в результаті здійснення якої симетричне тіло суміщується саме з собою. За основні елементи симетрії можна прийняти такі три: *центр симетрії, площина симетрії і вісь симетрії*. Перші два елементи не потребують уточнень. Щодо осі симетрії, то необхідно ще вказати її порядок. *Порядком вісі симетрії* називається число, яке показує, скільки разів при обертанні на 360° навколо даної осі тіло суміщується саме з собою, або

$$n = \frac{360^\circ}{\min \varphi}, \quad (6.1)$$

де $\min \varphi$ – це мінімальний кут, при повороті на який тіло суміщується саме з собою.

Можна строго довести, що у монокристалів можуть існувати тільки осі симетрії, у яких n становить 1, 2, 3, 4, 6. Щоб зрозуміти цей набір можливих значень порядків осей симетрії кристалів нагадаємо, що в результаті механічного впливу монокристал розколюється по цілком певних площинах – так званих *площинах спайності*. Розколюючи великий монокристал по різних площинах спайності, врешті-решт завжди можемо виколоти монокристал меншого розміру, але цілком подібний до початкового. Отже, великий *монокристал* можна собі уявити, як простір, щільно заповнений меншими монокристаликами, подібними за формою до великого. Так от, щільність їх упаковки обумовлює можливість існування тільки вказаних вище порядків осей симетрії. Ще більш наочно до цього ж висновку можна прийти, аналізуючи можливості щільного розміщення паркету, якщо укласти його однаковими правильними багатокутниками. Шестикутниками, квадратами, рівносторонніми трикутниками можна щільно заповнити площину, чого не можна зробити правильними п'ятикутниками, семикутниками і т. д.

Сукупність всіх елементів симетрії складає *групу симетрії*. Перелічені вище елементи (операції) симетрії належать до так званих *точкових* елементів симетрії. Під цим розуміють, що при здійсненні відповідної операції із тілом обмежених розмірів принаймні одна його точка залишається на своєму місці. Відповідно набори таких елементів симетрії складають точкові групи симетрії. Крім точкових елементів симетрії, існують і інші. Деякі з них ми розглянемо трохи пізніше.

Після того, як для даного симетричного тіла встановлено його точкову групу симетрії, останню можна розглядати абстрактно. Або, іншими словами, ми можемо подумки конструювати за своїм бажанням ті чи інші точкові групи симетрії. Легко зрозуміти, що приєднання нового елемента симетрії до вже існуючої точкової групи симетрії приводить до своєрідної «взаємодії» нового елемента симетрії з раніше існуючими. Наприклад, нехай у нас була група симетрії, яка складалась з одного єдиного елемента – осі четвертого порядку. Тепер нехай ми додали до цієї групи ще площину симетрії так, щоб «стара» вісь лежала в цій новій площині. Зрозуміло, що в результаті «взаємодії» цих двох елементів симетрії з'явиться ще третій – ще одна площина симетрії (рис. 6.1). Виявляється, що процес

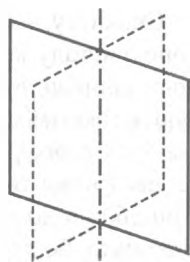


Рис. 6.1. «Взаємодія» площини симетрії із віссю симетрії четвертого порядку, яка лежить у площині симетрії, приводить до появи ще однієї (і тільки однієї) площини симетрії

додавання нових елементів симетрії може приводити до двох принципово різних наслідків. У *першому випадку* «взаємодія» нового елемента зі старими буде зумовлювати появу кінцевого числа нових елементів симетрії. У *другому випадку* виникає нескінченно велике число елементів симетрії, які, очевидно, є властивими тільки сферично-симетричному тілу, що ніколи не спостерігається у реальних монокристалів хоч би тому, що у кристалів не може бути осей симетрії, порядки яких є більшими шести.

Можна строго довести, що існує тільки 32 точкові групи симетрії, в яких не виникає нескінченного самorozмноження. Відповідно в природі існує всього 32 класи кристалів. Цей факт незалежно встановили Гесс в 1836 р. і Годолінін в 1876 р. Ми ще повернемося до вказаного числа, а зараз зазначимо, що симетрія зовнішньої форми навела на думку про правильну внутрішню будову кристалу, про правильне взаємне розташування його структурних одиниць – тобто породила раціональні гіпотези про структуру кристалів.

§ 2. Внутрішня будова кристалів

Розгляд внутрішньої будови кристалів ми почнемо з вирішення проблеми про взаємне розташування структурних одиниць всередині кристалу. Із шкільного курсу фізики знаємо, що воно є упорядкованим – структурні одиниці займають так звані вузли *кристалічної ґратки*. Щоб глибше усвідомити це, дуже коротко нагадаємо основні етапи історії створення поняття про *кристалічну ґратку*.

Спочатку, на основі вищерозглянутого способу вивчення монокристалу кристаликів меншого розміру, але подібних за формою, виникає думка, що такий процес не є безмежним. Тобто існують такі найменші «цеглинки», з яких і побудований монокристал будь-якого розміру. Природно, що спочатку виникла думка про те, що форма такої «цеглинки» – структурної одиниці кристалу – є подібною до форми самого кристалу. Але ця ідея швидко була відкинута, бо для однієї і тієї ж речовини були одержані монокристали різної форми.

Тоді вирішили, що складові часточки кристалу є сферично-симетричними – тобто це кульки, центри яких упорядковані певним чином. Проте паралельний розвиток структурної хімії свідчив, що здебільшого молекули не є сферично-симетричними. І було зроблено припущення, що упорядковано розташовуються центри інерції молекул або інших структурних одиниць (іонів, атомів). Далі довелось врахувати той факт, що в кристалах, як і у інших тілах, існує тепловий рух структурних одиниць. Для того, щоб при

цьому могла зберігатись зовнішня форма кристалу, природно було припустити, що у кристалах тепловий рух зводиться до порівняно невеликих коливань структурних одиниць відносно центрів рівноваги.

Таким чином, ми підходимо до сучасного поняття кристалічної ґратки як упорядкованої системи точок, які є центрами рівноваги для кожної структурної одиниці. Надалі, говорячи про структуру кристалів, ми не будемо брати до уваги невеликі зміщення часточок (структурних одиниць кристалу) зі своїх положень рівноваги. Тобто будемо розглядати кристал застиглим і говорити про правильне розташування часточок – точніше, про правильне розташування їхніх центрів інерції.

Кристалічні ґратки поділяються на *прості* і *складні*. *Прості* ґратки складаються з еквівалентних часточок, тобто з часточок одного сорту і однаково розташованих. Пояснимо це положення на прикладі лінійного упорядкування (рис. 6.2). Із трьох представлених на рисунку випадків тільки випадок *а*) відповідає простій лінійній структурі – відповідно простій кристалічній ґратці у просторі. Випадки *б*) і *в*) відповідають *складним* структурам.



Рис. 6.2. Лінійні моделі кристалічної структури: *а* – проста ґратка, де однакові частинки однаково розташовані одна відносно другій; *б* – складна ґратка, яка утворена з частинок різного сорту; *в* – складна ґратка, яка утворена з однакових частинок, кожна з яких розташована не еквівалентно відносно сусідніх частинок.

Після того, як гіпотеза про кристалічну ґратку блискуче була підтверджена за допомогою аналізу розсіяного кристалом рентгеновського проміння, виявилось, що структурні одиниці в кристалі розташовані найбільш густо (більше число на одиницю площі) у площинах, паралельних бічним граням вільно вирощеного монокристалу. Такі площини найбільш далеко розташовуються одна від одної, і саме по паралельних до них площинах кристал розколюється легше всього. Тобто саме такі площини і є *площинами спайності* кристалу.

Якщо лінійну структуру, плоску структуру або об'ємну кристалічну ґратку уявити безмежно продовженою в усіх можливих напрямках, то вже не можна говорити про елементи симетрії зовнішньої форми такого безмежного утворення. В цій ситуації говорять про точкову симетрію «вузла ґратки» в тому розумінні, що здійснення *операцій точкової симетрії*, які залишають даний вузол на

своєму місці, приводять до суміщення безмежної кристалічної ґратки самої з собою. Здебільшого точкова симетрія вузла збігається з точковою симетрією зовнішньої форми вільно вирощеного монокрystalа. Але у безмежної кристалічної ґратки з'являються нові елементи симетрії. Найбільш простим і характерним з них є

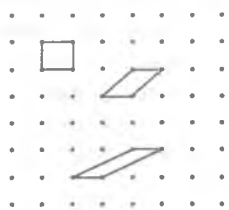


Рис. 6.3. Плоска сітка простої ґратки. На ній показано декілька із багатьох можливих способів виділення примітивної комірки (в плоскому вигляді – петлі). Всі такі примітивні петлі мають однакову площу (а примітивні комірки мають однаковий об'єм), і на кожен з них припадає по одній частинці

трансляція – переміщення всієї ґратки як цілого на цілком певну віддаль, кратну найменшій можливій такій віддалі, переміщення на яку приводить до суміщення ґратки самої з собою. Приєднуючи до раніше розглянутих 32-х наборів точкових елементів симетрії ще і трансляційні, можемо теоретично одержати 230 груп симетрії, в яких не виникає нескінченного саморозмноження (це встановив *Федоров* у 1896 р.). На сьогодні у природі виявлено поки що тільки 177 груп кристалів.

У простих кристалічних ґратках можна виділити такий найменший об'єм, переміщуючи який шляхом трансляції у трьох певним чином вибраних напрямках можна побудувати весь кристал. Цей найменший об'єм називається *примітивною коміркою*. Ідею вибору такого елемента структури показано на прикладі плоскої структури (рис. 6.3). Із малюнка видно, що вибір примітивної комірки простої кристалічної ґратки є неоднозначним.

Загалом примітивна комірка вибирається як об'єм, який вирізається найближчими паралельними площинами, що проходять через вузли кристалічної ґратки. Хоч, як ми вже зазначили, вибір примітивної комірки є неоднозначним, але всім можливим примітивним komórкам притаманні дві властивості. *По-перше*, всі вони мають однаковий об'єм, *по-друге*, на кожен з них припадає по одному вузлу (по одній часточці – структурній одиниці простої кристалічної ґратки). Щоб уникнути неоднозначності при виборі примітивної комірки, прийнято вибирати так звану *зведену примітивну комірку*, за яку серед всіх можливих вибирають ту, яка має максимальну точкову групу симетрії. Іноді так вибрана зведена примітивна комірка має точкову групу симетрії, що відповідає точковій групі симетрії вузла або точковій групі симетрії вільно вирощеного кристала, і тоді її називають *елементарною коміркою*.

Всього можна уявити 7 типів зведених примітивних комірок. Кожну з них чисельно характеризують розмірами ребер і кутами між осями, проведеними вздовж ребер такої комірки (рис. 6.4).

Відповідно в природі існує сім систем кристалів, або сім *сингоній*. Цифри 7 систем, 32 класи і 230 груп є основними в кристалічній системі Фьодорова.

Серед 230 груп кристалів є речовини з «симетричними» і «несиметричними» часточками. Якщо обмежитись розглядом кристалів тільки з симетричними часточками, то із 230 груп у межах семи систем залишається 14 різних типів ґраток (елементарних комірок Браве) (рис. 6.5).

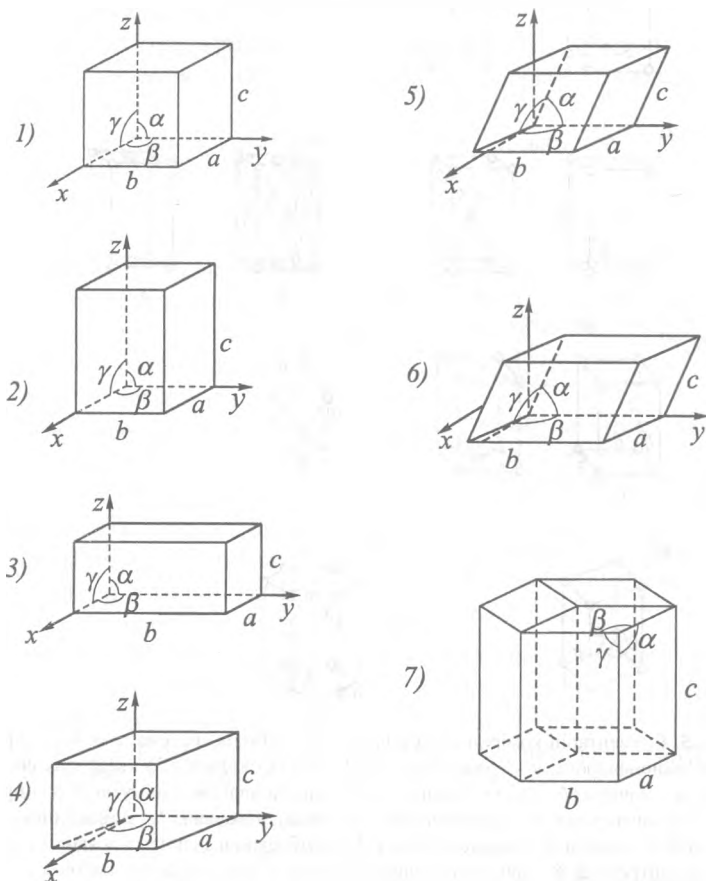


Рис. 6.4. Зображення семи можливих примітивних комірок, за формою яких кристали поділяються на сім сингоній (систем): 1 – кубічна комірка (комірка – куб) $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 2 – тетрагональна комірка (пряма призма з квадратом в основі) $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 3 – ромбічна комірка (прямокутний паралелепіпед) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 4 – моноклінна комірка (пряма призма з паралелограмом в основі) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$; 5 – тригональна (ромбоєдрична) комірка (куб, деформований стисненням або розтягом впродовж головної діагоналі) $a = b = c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; 6 – триклінна комірка (косокутний паралелепіпед) $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; 7 – гексагональна комірка (правильна шестигранна пряма призма) $a = b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$.

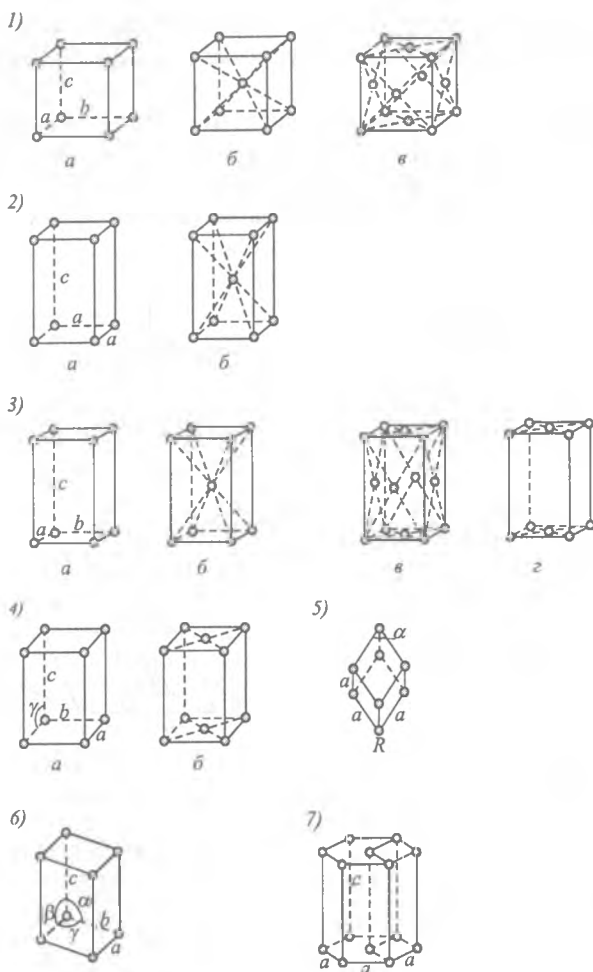


Рис. 6.5. Елементарні комірки ґраток Браве: 1 – кубічна система, у якій a – проста, $б$ – об'ємноцентрова, $в$ – гранецентрова; 2 – тетрагональна або квадратна система, у якій a – проста, $б$ – об'ємноцентрова; 3 – ромбічна система, у якій a – проста, $б$ – об'ємноцентрова, $в$ – гранецентрова, $г$ – базоцентрована; 4 – моноклінна система, у якій a – проста, $б$ – базоцентрована; 5 – ромбоєдрична система, у якій a – проста, $б$ – базоцентрована; 6 – проста триклинна система; 7 – гексагональна система

До цього питання можна не зовсім строго, але більш наочно, підійти іншим шляхом. Як ми вже зазначали, не в усіх простих ґратках зведена примітивна комірка має точкову групу симетрії, що збігається з точковою групою симетрії вузла ґратки. Це незручно. В такому випадку більш доцільно вибрати за «цеглинку» кристала дещо більший об'єм – таку елементарну комірку, яка вже не буде одночасно зведеною примітивною коміркою, матиме в собі більше однієї часточки, але матиме точкову групу симетрії, що

збігається з групою симетрії вузла. *Браве* показав, що існує всього 14 таких ґраток. Елементарні комірки ґраток *Браве* можна уявити собі побудованими на основі раніше розглянутих семи зведених примітивних комірок шляхом центрування об'єму або центрування граней, або більш складним шляхом, як це видно у випадку гексагональної ґратки (рис. 6.5).

Для кількісної характеристики структури простого кристала використовується так званий *базис*, у поняття якого входить сукупність таких відомостей:

а) до якого типу з ґраток *Браве* належить даний кристал;
 б) які значення мають *періоди* (довжини ребер елементарної комірки) a, b, c ;

в) які значення мають кути α, β, γ (якщо тільки вони однозначно не визначаються типом ґратки *Браве*).

Складні кристалічні ґратки можуть утворюватись або з різних часточок, або із однакових часточок, але не однаково розташованих (рис. 6.2), або з того і другого разом.

Складні ґратки зручно розглядати як дві або декілька простих ґраток *Браве*, вставлених певним чином одна в одну. В цьому випадку *базис* доповнюють відомостями про те, як саме вставлені ґратки одна в другу. Одна із них вибирається за основну, і в межах елементарної комірки основної ґратки в долях її «періодів» по трьох осях вказується положення найбільш характерних часточок усіх сортів. Так, наприклад, ґратку кам'яної солі можна скласти з двох гранецентрованих ґраток *Браве* так, що обравши за основну ґратку – ґратку *Браве* іонів, наприклад, натрію, ми запишемо $Na(0,0,0)$, $Cl(1/2, 1/2, 1/2)$ (рис. 6.6).

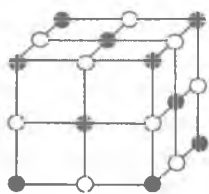


Рис. 6.6. Ілюстрація складної ґратки, утвореної із частинок двох різних сортів на прикладі кристалу $NaCl$. Кожний сорт іонів, зокрема, утворює гранецентровану ґратку *Браве*, вони вставлені одна в одну так, що $Na(0,0,0)$, $Cl(1/2, 1/2, 1/2)$.

Існує два способи описання структури кристалів.

1. Найбільш поширеним, наочним і зручним є той спосіб, який ми розглянули вище. Тобто для описання структури кристала задається його *базис* у повному об'ємі. Вказується тип ґратки *Браве*, записуються чисельні значення $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ і вказується у випадку складної ґратки, як і скільки ґраток *Браве* вставлено одна в одну.

2. В другому, менш наочному способі використовується так звана *функція радіального розподілу*. Ми проілюструємо цей спосіб описання структури кристалів на прикладі простої кристалічної ґратки.

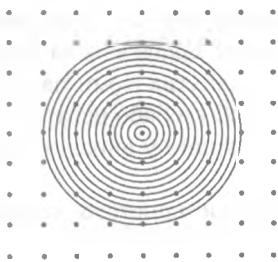


Рис. 6.7. Пояснення способу описання структури кристала за допомогою функції радіального розподілу

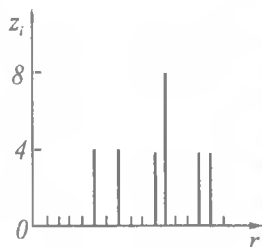


Рис. 6.8. Функція радіального розподілу ідеального кристала

У ньому використовується сферична система координат із початком у центрі якоїсь часточки (вузла кристалічної ґратки) (рис. 6.7). Здійснюється уявне проведення концентричних сфер із радіусами r_i і фіксується, при яких значеннях r_i на поверхні сфери опиняться вузли (центри інших часточок), а також їх число z , що приводить до складання відповідної таблички зі значеннями r_i та z .

Графічно цю табличку можна представити «частоколом», показаним на рис. 6.8. Це і є *функція радіального розподілу* для ідеального кристала.

§ 3. Класифікація кристалів за типом структурних одиниць і природою сил, які діють між ними

Фактично утворення того чи іншого типу кристалічної ґратки з тими чи іншими її кількісними характеристиками обумовлюється силами, що діють між структурними одиницями (які, в свою чергу, є безпосередньо пов'язаними з природою самих структурних одиниць), їх залежністю від віддалі та від взаємної орієнтації структурних одиниць кристала, а також від значення зовнішнього тиску і температури чи інших зовнішніх умов. При $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$ все обумовлюється термодинамічною ознакою рівноваги ($\min \Phi$), де, крім природних параметрів, у ролі внутрішнього параметра фігурує характеристика структури.

Встановлення такого причинного зв'язку є досить складною задачею, яка в загальному вигляді на сьогодні не розв'язана. Справа ускладнюється на перший погляд тим, що часто при кристалізації дуже різнорідних за типом міжчастинкового зв'язку речовин утворюються однакові ґратки *Браве*. При більш детальному розгляді виявляється досить очевидна обставина – не просто тип міжчастинкового зв'язку обумовлює той чи інший порядок у розташуванні частинок всередині кристалічного тіла, а низка «деталей» міжчастинкового зв'язку. До таких деталей належать, наприклад,

такі: здатні міжчастинкові сили до насичення чи ні; є зарядженими чи електронейтральними часточки, що взаємодіють; має часточка електричний дипольний момент чи ні і т. д. Для того, щоб усвідомити хоч би постановку цієї задачі, необхідно розглянути питання про те, із яких структурних одиниць складається той чи інший кристал і якого типу сили діють між цими структурними одиницями. За вказаною ознакою всі кристали прийнято розподіляти на п'ять великих груп: молекулярні, атомарні, іонні, металеві та напівпровідникові кристали.

Із самої назви «молекулярні кристали» випливає, що їхніми структурними одиницями є молекули. Електронейтральні молекули, у яких немає дипольних моментів, взаємодіють між собою в кристалах практично за допомогою тих самих сил, які діють між ними в газоподібному агрегатному стані. Відміна є більше кількісною, ніж якісною. Дійсно, оскільки в газах в середньому відстані між молекулами набагато більші, ніж в кристалах, то і прояв міжмолекулярної взаємодії в газах більш слабкий.

У зв'язку з тим, що *Ван-дер-Ваальс* один із перших врахував вплив міжмолекулярної взаємодії у газах, то такі сили прийнято називати ван-дер-ваальсівськими. Як вже зазначалося раніше, за *теорією Лондона* ці сили на великих віддальх зменшуються обернено пропорційно сьомій степені відстані між центрами молекул. Закон зміни сил взаємодії між нейтральними молекулами при малих віддальх до цього часу точно не встановлений, але і тут ці сили також називають ван-дер-ваальсівськими. Якщо молекули сферично-симетричні (як, наприклад, у аргону), то такі сили залежать тільки від відстані між молекулами. В іншому випадку з'являється залежність цих сил від взаємної орієнтації молекул або від інших факторів. Ван-дер-ваальсівським силам не властиве насичення, як, наприклад, хімічним ковалентним силам, і тому кожна молекула ніби намагається оточити себе максимально можливим числом сусідів — діє принцип «щільної упаковки», про який йтиметься окремо. Вони порівняно з іншими типами сил дещо слабші, і тому молекулярні кристали в переважній більшості мають низькі температури плавлення, малі теплоти плавлення і теплоти сублімації. Їм властиві порівняно мала твердість і мале значення зусилля крихкого руйнування. Типовими представниками молекулярних кристалів є кристали органічних бездипольних сполук, таких як алкани (парафіни) в твердому стані. Сюди ж належать і кристали інертних газів, у яких молекула є одноатомною.

Серед молекулярних кристалів прийнято виділяти підгрупу кристалів, молекули яких можуть створювати так званий водневий зв'язок. До молекул, здатних взаємодіяти за допомогою водневого зв'язку, належать у першу чергу ті, які мають ОН групу. Це

молекули води, спиртів і деяких інших речовин. Водневий зв'язок може насичуватися. Він більш інтенсивний порівняно з ван-дер-ваальсівським, і тому структура такого кристала в першу чергу обумовлюється можливістю утворення максимальної кількості водневих зв'язків, чому можуть заважати «хвости» молекул, які взаємодіють між собою за допомогою ван-дер-ваальсівських сил притягання. На малих відстанях в обох випадках діють істотні сили відштовхування. Коли ж в речовині діють майже виключно водневі зв'язки, як це має місце у кристалах H_2O , то утворюється специ-

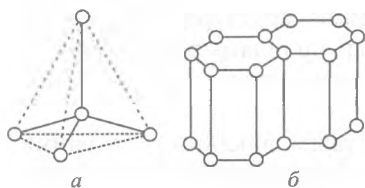


Рис. 6.9. Елементарні структури алмазу (а) і графіту (б).

фічна ажурна кристалічна ґратка. Завдяки тому, що сили водневого зв'язку є більшими за ван-дер-ваальсівські сили, відповідні кристали мають порівняно вищі температури плавлення, більші теплоти плавлення і більші теплоти сублімації.

У *атомарних кристалів* структурними одиницями є атоми, зв'язані між собою сильними хімічними ковалентними зв'язками. Найбільш яскравим представником атомарного кристала є алмаз (рис. 6.9а). У кристалі алмазу кожний атом вуглецю чотирма своїми валентними зв'язками поєднаний з іншими (сусідніми) атомами вуглецю. Рівнозначність і рівноправність усіх чотирьох хімічних зв'язків призводить до того, що найближчі чотири сусіди розташовуються у вершинах тетраедра. Так утворюється ажурна, але дуже міцна ґратка алмазу. У алмазу висока температура плавлення, великі значення теплоти плавлення і теплоти возгонки. У нього величезна твердість і велике значення напруження крихкого руйнування. Весь кристал алмазу можна розглядати як одну гігантську молекулу змінного складу.

Зазначимо, що атоми вуглецю здатні утворювати і інший тип ґратки – ґратку графіту (рис. 6.9б). В цьому випадку сильний хімічний зв'язок виникає тільки в межах площин, в яких розташовуються плоскі шестикутники. Самі площини досить далеко віддалені одна від одної і слабо зв'язані між собою. Саме завдяки цьому графіт досить легко руйнується дотичними зусиллями.

Назва «*іонні кристали*» свідчить про те, що їх структурними одиницями є йони. Типовим представником речовин з іонними ґратками є кам'яна сіль (рис. 6.6). Йони зв'язуються між собою сильними кулонівськими силами. Тому такі кристали мають високі температури плавлення, великі теплоти плавлення і сублімації. Здебільшого вони являють собою крихкі тіла, у яких при повільних навантаженнях майже не проявляється пластична деформація.

Структура йонних кристалів поряд з іншими причинами обумовлюється їх сумарною електронейтральністю.

Всі *металеві кристали* поєднує в одну групу їхня висока електропровідність, яка обумовлюється легкістю переміщення колективізованих електронів. Таким чином, структурними одиницями металевих кристалів є позитивно заряджені йонні залишки, між якими знаходиться «*електронний газ*» і який своєю присутністю «цементує» весь кристал. Така специфічна взаємодія (через газ колективізованих електронів) називається *металевим зв'язком*. Він також є досить сильним, і тому метали здебільшого мають також високі температури плавлення, теплоти плавлення і сублімації. Металеві кристали є міцними, але мають схильність до пластичної деформації. Металевий зв'язок є сферично-симетричним.

До групи *напівпровідників* відносять речовини виключно на основі їх специфічної електропровідності. Із структурної точки зору це частіше кристали типу йонних (наприклад, Cu_2O) чи металевих (германій).

§ 4. Принцип щільної упаковки та його прояви

В природі часто трапляються випадки не направленої або слабко сферично-несиметричної взаємодії. У цих випадках при утворенні кристалічної ґратки проявляється принцип щільної упаковки. Ідею цього принципу простіше всього усвідомити на прикладі часточок зі строго сферично-симетричними силами як притягання, так і відштовхування. Такі часточки спаковуються в кристалічну ґратку як кульові дробинки в посудині. Насипаючи дробинки у посудину, ми спочатку утворюємо з них перший щільний шар. На нього починає накладатись наступний шар. Як легко побачити

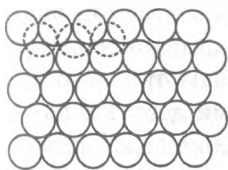


Рис. 6.10. Різні можливості утворення щільно упакованих структур зі сферично-симетричних частинок. Третій шар може повторити або не повторити перший

з рис. 6.10, дробинки другого шару заповнюють тільки половину луночки першого шару, тобто накладання другого шару на перший можна здійснити двома різними способами. Накладання третього шару може також здійснюватись по-різному. Для строго сферично-симетричної взаємодії абсолютно рівноважними є два варіанти – або третій шар повторить перший, або ні. Якщо перший варіант буде продовжуватись і далі, то, як легко побачити, ми одержимо гексагональну структуру. В другому випадку одержимо структуру гранецентрованого куба. В природі у даної речовини, звичайно, спостеріга-

ється якась певна ґратка *Браве*, що обумовлюється конкретними невеликими відхиленнями від строгої сферичної симетрії сил міжчастинкової взаємодії. Так чи інакше, але зрозуміло, що гексагональна ґратка і ґратка гранецентрованого куба відповідають щільній упаковці майже сферично-симетричних часточок. До речі, в природі часто виникає ситуація, коли значно більш далекі шари речовини відтворюють розташування часточок у першому шарі. При цьому говорять, що ми маємо справу з *політипними структурами*.

Щільна упаковка типу гранецентрованого куба трапляється і у випадку металевих, і у випадку іонних кристалів. Як правило, позитивно заряджені і від'ємно заряджені іони мають різко відмінні розміри. Тоді більші за розміром іони утворюють майже щільну упаковку, у пустотах якої розміщуються більш дрібні іони. Звичайно, при утворенні іонного кристала поряд з принципом щільної упаковки діє ще критерій загальної електронейтральності кристала.

З певними нюансами принцип щільної упаковки діє і у випадку явної відсутності сферичної симетрії сил взаємодії. Так, наприклад, молекули парафінового гомологічного ряду (алкани) при кристалізації укладаються в першому наближенні, як олівці (циліндричні) в коробці. Тут теж може виникнути гексагональна структура.

§ 5. Механічні, термічні та калоричні властивості кристалів

Почнемо з того, що правильна зовнішня форма вільно вирощених монокристалів обумовлюється одночасним проявом анізотропії кристалів, яка пов'язана із внутрішньою будовою монокристалів та тим чи іншим конкретизованим принципом термодинамічної рівноваги. Зокрема, при заданому об'ємі кристала і фіксованій температурі рівновага обумовлюється мінімумом вільної енергії, з якої для відповіді на розглядуване питання доцільно виділити поверхневу вільну енергію. У випадку анізотропного монокристала цю енергію записують у вигляді суми добутків площ поверхонь граней кристала S_i на відповідні значення поверхневого натягу σ_i , який існує на границі між кристалом і оточуючим його середовищем:

$$F_{\text{пов}} = \sum \sigma_i S_i. \quad (6.2)$$

Мінімізація цієї величини при врахуванні дії закону *Стено* і дає рівноважну форму монокристала заданого об'єму. До речі, звідси зразу видно, що при рості монокристала він «намагається» зменшити грані з великим σ і збільшити ті, де σ менше.

Теплове розширення кристалів у невеликих межах зміни температури добре описується лінійними законами:

$$l \approx l_0(1 + \alpha_l t), \quad (6.3a)$$

$$V \approx V_0(1 + \alpha_v t). \quad (6.3б)$$

де l_0 , V_0 – довжина і об'єм при $t = 0$, α_l , α_v – коефіцієнти лінійного і об'ємного розширення.

В більш широких межах зміни температури (при фіксованому тиску) спостерігаються відхилення від лінійності. У деяких випадках перед досягненням температури плавлення кристал настільки сильно змінює свій об'єм, що степеневі формули виявляються не достатньо хорошою апроксимацією експериментальних даних, і у вираз для залежності об'єму кристала від температури доводиться вводити експоненціальну функцію:

$$V = V_0(1 + \alpha_v t + \beta t^2 + \dots) + A e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (6.4)$$

При фіксованій температурі кристал можна деформувати різними способами. Найбільш простою деформацією є *поздовжній розтяг*. Кількісно його прийнято характеризувати відносним видовженням $\lambda_x = \delta x/x$.

Відомо, що при невеликих зовнішніх зусиллях $P_x = F_y/S$ спостерігається оборотна деформація. Оборотна деформація є пропорційною P_x , тобто:

$$\lambda_x = \frac{1}{E} \frac{F_y}{S}. \quad (6.5)$$

Це закон Гука, де E – так званий модуль Юнга.

Легко зрозуміти, що видовження вздовж напрямку дії зовнішньої сили супроводжується зменшенням поперечних розмірів монокристала (рис. 6.11). Цей ефект характеризується кількісно коефіцієнтом Пуассона σ :

$$\sigma = \frac{|\delta y/y|}{|\delta x/x|}. \quad (6.6a)$$

Тому поперечне стиснення:

$$\frac{\delta y}{y} = -\sigma \frac{\delta x}{x} = -\sigma \frac{P_x}{E}, \quad (6.6б)$$

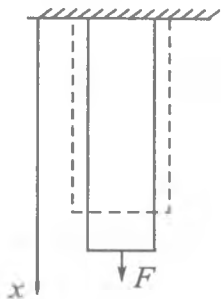


Рис. 6.11. Зміна поздовжніх розмірів кристалу при прикладанні деформуючого зусилля тільки вздовж одного напрямку, що супроводжується зміною поперечних розмірів

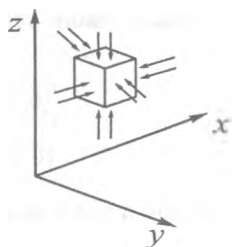


Рис. 6.12. Деформація (стиснення) кристалу за трьома взаємноперпендикулярними напрямками

Тепер перейдемо до розгляду одночасної дії зовнішніх сил за трьома взаємно перпендикулярними напрямками (рис. 6.12).

Для ізотропного кристала (припущення про ізотропність робиться для спрощення обчислень) сумарну деформацію вздовж якогось напрямку, наприклад, вздовж осі x , можна в першому наближенні знайти як просту суму ефектів, одержуваних від послідовного прикладання сил F_x , F_y , F_z , коли до F_x підключається спочатку F_y , а потім F_z .

Сила F_x викликає:
$$\lambda_x = \frac{P_x}{E}; \quad \lambda'_y = \lambda'_z = -\sigma \frac{P_x}{E}, \quad (6.7a)$$

Сила F_y викликає:
$$\lambda_y = \frac{P_y}{E}; \quad \lambda'_x = \lambda'_z = -\sigma \frac{P_y}{E}, \quad (6.7б)$$

Сила F_z викликає:
$$\lambda_z = \frac{P_z}{E}; \quad \lambda''_x = \lambda''_y = -\sigma \frac{P_z}{E}. \quad (6.7в)$$

Отже, вздовж осі x маємо сумарний відносний ефект:

$$\lambda_{x\Sigma} = \lambda_x + \lambda'_x + \lambda''_x = \frac{P_x}{E} - \sigma \frac{P_y}{E} - \sigma \frac{P_z}{E} = \frac{1}{E} [P_x - \sigma(P_y + P_z)]. \quad (6.8a)$$

Аналогічно маємо:

$$\lambda_{y\Sigma} = \lambda_y + \lambda'_y + \lambda''_y = \frac{1}{E} [P_y - \sigma(P_x + P_z)]. \quad (6.8б)$$

$$\lambda_{z\Sigma} = \lambda_z + \lambda'_z + \lambda''_z = \frac{1}{E} [P_z - \sigma(P_x + P_y)]. \quad (6.8в)$$

Оскільки об'єм кристала дорівнює $V = xyz$, то $\ln V = \ln x + \ln y + \ln z$, а взявши похідну, одержуємо:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta x}{x} + \frac{\delta y}{y} + \frac{\delta z}{z} = \lambda_{x\Sigma} + \lambda_{y\Sigma} + \lambda_{z\Sigma}. \quad (6.9)$$

Отже:

$$\begin{aligned} \frac{\delta V}{V} &= \frac{1}{E} [P_x - \sigma(P_y + P_z) + P_y - \sigma(P_x + P_z) + \\ &+ P_z - \sigma(P_x + P_y)] = \frac{1-2\sigma}{E} [P_x + P_y + P_z]. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Якщо $P_x = P_y = P_z = P$ (тобто у випадку рівномірного всебічного стиснення, наприклад, під дією зовнішнього тиску), то:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{1-2\sigma}{E} 3P. \quad (6.11)$$

Зазначимо, що фактично в наших міркуваннях використано не сам тиск, а його зміну ($P \rightarrow -\Delta P$), яка викликає протилежну за знаком відносну зміну об'єму. Тому із формули (6.11) безпосередньо впливає вираз для *ізотермічної стисливості* ізотропного кристала:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{3(1-2\sigma)}{E}. \quad (6.12)$$

Взагалі ізотермічна стисливість не є сталою характеристикою речовини. Вона у кристалів так само, як і в газів, залежить і від величини зовнішнього тиску, і від значення фіксованої температури. Якби залежності $\sigma = \sigma(P, T)$ і $E = E(P, T)$ були б нам відомі, то формула (6.11) давала б нам термічне рівняння кристала. Замість цього часто користуються напівемпіричною *формулою Мі-Грюнайзена*:

$$PV = G(V) - 2\gamma \bar{E}_k. \quad (6.13)$$

де $G(V)$ – модуль зсуву, γ , $\bar{E}_k$.

Крім протидії поздовжнім зусиллям та всебічному стисненню, кристали протидіють також і дотичним зусиллям. Такі дотичні зусилля викликають деформацію зсуву. Кількісно вона характеризується кутом β , зміст якого є зрозумілим із рис. 6.13. При невеликих дотичних зусиллях спостерігається пружна *звукова деформація* зсуву:

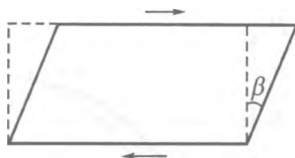


Рис. 6.13. Деформація кристала антипаралельними силами, які діють дотично до двох взаємопаралельних бічних граней кристалу

$$\beta = \frac{1}{G} P = \frac{1}{G} \frac{F}{S}. \quad (6.14)$$

Важливо зазначити, що при деформації зсуву немає зміни об'єму деформованого твердого тіла порівняно з недеформованим. Легко можна уявити, що в пружно деформованому дотичними силами кристалі можна таким чином переставити його часточки, що внутрішня напруга (яка компенсує зовнішню F/S) зникне, і тоді при знятті зовнішньої напруги кристал залишиться деформованим. У цьому випадку будемо мати залишкову пластичну деформацію.

Виявляється, що яким би чином ми не створювали пластичну деформацію, вона, фактично, завжди є деформацією зсуву. На

рис. 6.14 схематично показано, як зовнішньо повздовжня пластична деформація розтягу фактично виявляється деформацією зсуву. Це твердження узгоджується із результатами дослідження зміни форми поперечного перетину твердого тіла при пластичній деформації. Наприклад, кругло обточений монокристал після пластичної деформації виявляється еліптичним у перетині, перпендикулярному напрямку дії деформуючої сили. Бічна його поверхня стає шорсткуватою, а об'єм тіла при цьому не змінюється.

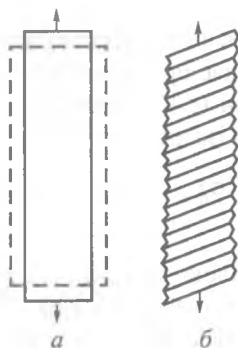


Рис. 6.14. Схематичне пояснення того, як пластична поздовжня деформація обумовлюється деформацією зсуву

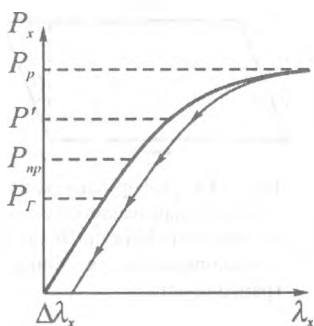


Рис. 6.15. Найпростіша типова крива деформації. Зв'язок між зовнішнім зусиллям та відносною деформацією. P_G – межа гукової деформації; $P_{пр}$ – межа пружної деформації; P' – зусилля, при якому деформація стає необоротною; P_p – межа міцності даної твердої речовини; $\Delta\lambda_x$ – залишкова пластична деформація.

випадку $P_x = 0$. Це означає, що спостерігається залишкова пластична деформація $\Delta\lambda_x \neq 0$.

Цікаво, що при повторному збільшенні деформуючого зусилля (прикладеного до вже пластично деформованого кристала) ми

спостерігається при зусиллях, більших за ті, за яких має місце пружна деформація. На рис. 6.15 наведено найпростішу з кривих взаємозв'язку між відносною деформацією і відповідним зовнішнім зусиллям. Взагалі вигляд такої кривої залежить від температури, всебічного стиснення (тиску) та від часу дії деформуючої сили. При відході від початку координат ($P_x = 0$, $\lambda_x = 0$) шляхом збільшення P_x ми спочатку досягаємо межі гукової деформації P_G , при ще більших зусиллях, звичайно, має місце пружна, але вже не гукова, деформація, межа якої визначається $P_{пр}$. При прикладанні ще більших зусиль, наприклад, при досягненні $P' \geq P_{пр}$ деформація вже стає необоротною. При поступовому знятті зовнішньої напруги при кожному фіксованому значенні P_x кристал буде тепер характеризуватися значенням λ_x , яке є більшим за відповідне значення, що спостерігалось в процесі початкового збільшення зовнішнього зусилля при тому ж P_x . Зокрема, це стосується і

підемо по нижній кривій, і тепер область пружної деформації простягається аж до $P' > P_{\text{пр}}$. Цей ефект дістав назву зміцнення кристала. Він широко використовується на практиці при холодній обробці матеріалів. Процедура зміцнення не є безмежною. При намаганні підвищити значення P' шляхом пластичної деформації ми врешті-решт досягаємо величини $P_x = P_p$, при якому кристал руйнується. Це – межа міцності даної твердої речовини.

Як уже зазначалося вище, вигляд кривої $P_x = P(\lambda_x)$ та місце розташування її «особливих» точок істотно залежить від температури і зовнішнього тиску. При зниженні температури, як правило, зменшується і може майже зовсім зникнути область пластичної деформації ($P_p - P_{\text{пр}} \rightarrow 0$), і після пружної деформації відразу буде спостерігатись руйнування тіла. В таких випадках говорять, що ми маємо справу з крихким тілом.

Серед *калоричних властивостей* твердих тіл найбільш важливою є теплоємність. Завдяки малому тепловому розширенню кристалів у них C_p мало відрізняється від C_v ($C_p \geq C_v$). Експериментально зазвичай вимірюють C_p , а теоретично аналізують поведінку C_v . На рис. 6.16 схематично показано типовий вигляд температурної залежності молярної теплоємності найбільш простого за внутрішньою будовою атомарного кристала. При високих температурах вона є практично постійною. *Дюлонг і Пті* встановили, що ця постійна молярна теплоємність для атомарних кристалів дорівнює $C_v = 25 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. При прямуванні температури до абсолютного нуля теплоємність кристалів відповідно теореми *Нернста* також прямує до нуля.

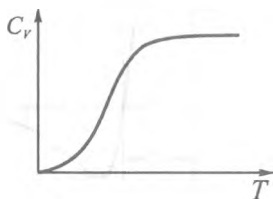


Рис. 6.16. Ідеалізована крива температурної залежності теплоємності C_v твердих тіл

§ 6. Найпростіші моделі кристалів. Елементи теорії фізичних властивостей твердих тіл

Для побудови теорії твердого тіла в першу чергу треба вибрати його модель. Найпростішою моделлю твердого тіла є модель ідеального кристала. В цій моделі припускається, що між структурними одиницями кристала діють і сили притягання, і сили відштовхування і що їх сумарний потенціал має вигляд «потенціальної ями» (рис. 6.17). В моделі ідеального кристала вважається, що ніякого руху структурних одиниць немає, тобто центри мас всіх структурних одиниць за відсутності зовнішніх сил знаходяться точно у вузлах кристалічної ґратки, які в свою чергу визначаються мінімальними значеннями потенціальної енергії. Тобто кристал

розглядається не як термодинамічна система, а як неізолювана механічна система. Подібна ситуація дійсно має місце при низьких температурах. Щоправда, навіть при $T = 0$ є «нульові коливання» і, строго кажучи, модель ідеального кристала ні за яких умов не відповідає дійсності. Однак така абстракція є корисною для пояснення багатьох властивостей реальних кристалів, як буде показано нижче.

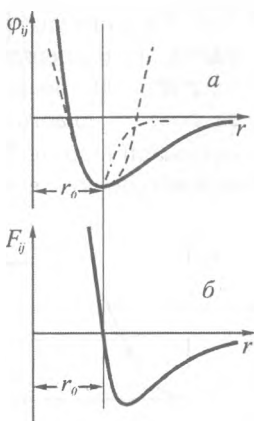


Рис. 6.17. Графіки залежності потенціалу міжмолекулярних сил (а) і самих сил (б) від відстані між частинками. Суцільними лініями показано реальну залежність, штриховими лініями – «гармонічну» залежність, коли потенціал описується квадратичною залежністю, а сили – лінійними. Штрихпунктиром показано зміну середньої відстані між частинками при збільшенні температури

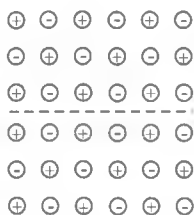


Рис. 6.18. Розташування площини спайності, по якій відбувається крихке руйнування кристала

По-перше, модель ідеального кристала дає змогу обчислити так звану енергію кристалічної ґратки – ту енергію, яку необхідно затратити, щоб роз'єднати кристал на його структурні одиниці. При таких підрахунках звичайно припускають, що потенціальна енергія всієї системи є сумою енергій парних взаємодій $U_0 = \sum \varphi_{ij}$. Якщо додатково припустити, що вирішальний внесок в цю суму роблять лише енергії взаємодії тих часточок, які найближче розташовані одна до одної (на відстані r_0), то

$$U_0 = \sum \varphi_{ij}^0. \quad (6.15)$$

Якщо нам відомо $\varphi_{ij} = \varphi(r)$, то таку суму можна відносно легко підрахувати.

По-друге, модель ідеального кристала дає змогу обчислити крихку міцність кристалів. Такі розрахунки були вперше здійснені для йонних кристалів і, зокрема, для кристала NaCl. Суть цих розрахунків полягає в обчисленні сили, необхідної для роз'єднання пари різноіменних йонів, і підсумовування таких сил за числом пар йонів, що припадають на одиницю площі (рис. 6.18):

$$P = \sum f_{\text{кул}}(r_0). \quad (6.16)$$

Відповідні обчислення для кухонної солі дали значну величину $P \approx 200 \text{ кГ/мм}^2$, тоді як експериментальні значення коливаються

біля числа $0,5 \text{ кГ/мм}^2$. Відмінність між теоретичними і експериментальними значеннями межі міцності пояснив А. Ф. Йоффе шляхом врахування наявності поверхневих дефектів і, зокрема, тріщин. Щоб довести свою гіпотезу, Йоффе помістив навантажений кристалик NaCl у воду (рис. 6.19). В процесі розчинення зникали поверхневі тріщини і одночасно зменшувався поперечний переріз кристала, що вело до зростання $P_x = F_x/S$. У результаті розчинення поперечний переріз кристала зменшувався настільки, що останній руйнувався; виявилось, що при такій постановці досліду експериментальне значення крихкої міцності досягає $P \approx 160 \text{ кГ/мм}^2$, тобто майже збігається з теоретичним.

Вплив стану поверхні на середню міцність використовується при обробці матеріалів. Деякі рідини, проникаючи у мікротріщини, створюють так звану розклинюючу дію, і тим самим полегшують обробку і фрезерування виробів.

Нарешті, *по-третє*, модель ідеального кристала здатна пояснити закон Гука і негукову пружну деформацію. Тут є можливими два різні, але еквівалентні підходи. В одному до потенціальної енергії внутрішніх міжчастинкових сил додають потенціальну енергію зовнішньої сили. Звичайно, що при цьому рівноважні відстані між часточками змінюються. У другому, більш часто вживаному підході, беруть до уваги те, що при відсутності зовнішніх сил має місце рівність сил притягання і відштовхування $\bar{f}_{\text{прит}} + \bar{f}_{\text{відшт}} = 0$, що дає $\min \varphi = \varphi_0$. При відхиленні часточок зі своїх «старих» положень рівноваги за рахунок дії зовнішніх сил виникають внутрішні сили, тобто тепер $\bar{f}_{\text{прит}} + \bar{f}_{\text{відшт}} \neq 0$ і $\bar{f}_{\text{прит}}(r) + \bar{f}_{\text{відшт}}(r) = \bar{f}_{\text{зовн}}$. Внутрішні сили при невеликих відхиленнях ($r - r_0 \approx 0$) легко обчислити, розклавши потенціал взаємодії φ_y в ряд біля точки (φ_0, r_0) :

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{a}{2}(r - r_0)^2 - \frac{b}{3}(r - r_0)^3 + \dots \quad (6.17)$$

Отже, внутрішня сила становитиме:

$$f_{\text{внутр}} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -a(r - r_0) + b(r - r_0)^2 + \dots, \quad (6.18)$$

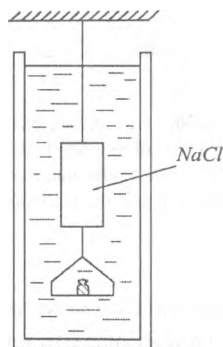


Рис. 6.19. Схема досліду Йоффе з визначення напруги крихкого руйнування кристалу NaCl при повільному його розчиненні у воді

а зовнішня відповідно дорівнюватиме:

$$f_{\text{зовн}} = -f_{\text{внутр}} = a(r - r_0) - b(r - r_0)^2 + \dots \quad (6.19)$$

Із одержаної формули видно причину існування закону *Гука*.

Майже аналогічним чином пояснюється пружна деформація зсуву, що показано на малюнку (рис. 6.20).

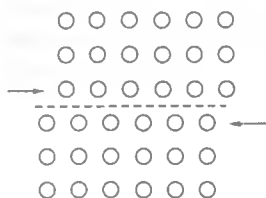


Рис. 6.20. До обчислення меж крихкої міцності кристалу, який розколюється (розривається) по площині спайності

Цілком очевидно, що дана модель не здатна пояснити ні термічні, ні калоричні властивості кристала. *Модель гармонічного кристала* здатна пояснити калоричні і деякі інші фізичні властивості кристалів. У цій моделі часточкам дозволяється брати участь у не дуже інтенсивному тепловому русі. Тут беруться до уваги лише настільки незначні зміщення часточок від положень рівноваги, що у розкладі (6.17) можна обмежитися лише квадратичним членом. Відповідно у виразі (6.18) залишається лише лінійний доданок, тобто

внутрішня сила у цій моделі є прямо пропорційною зміщенню і протилежною зміщенню за напрямком (знак мінус). Як відомо з механіки, такі сили можуть породжувати гармонічні коливання, звідки і походить назва моделі.

Як вже було сказано вище, *гармонічна модель* здатна пояснити теплоємність кристалів і, звичайно, все те, що змогла пояснити попередня більш проста модель – модель ідеального кристала. Щоправда, в останньому випадку (пояснення енергії кристалічної ґратки, закону *Гука* і принципу міцності) доведеться проводити досить складні усереднення теплових гармонічних коливань.

Спочатку було створено *класичну теорію теплоємності*. Розглянемо її для одного моля атомарного кристала. Крім припущення про справедливості гармонічної моделі, в цій теорії припускається також справедливості законів класичної механіки і, як висновок з цього, – справедливості закону рівномірного розподілу енергії за всіма ступенями вільності. Ще також постулюється взаємна незалежність руху всіх часточок. Тоді залежну від температури частину внутрішньої енергії одного моля кристала можна представити як $U(T) = 3N_A \cdot 2 \frac{1}{2} kT = 3RT$. Відповідно його молярна теплоєм-

ність буде сталою величиною і становитиме $C_V = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{мм} \cdot \text{К}}$, що добре збігається із законом *Дюлонга і Пті*, який є справедливим

вим при високих температурах. Однак експериментально встановлено (див. рис. 6.10), що при низьких температурах теплоємність твердих тіл вже не є константою і зменшується зі зниженням температури.

Для пояснення спаду теплоємності при $T \rightarrow 0$ Ейнштейн запропонував першу квантову теорію теплоємності кристалів. Він, зберігши припущення про справедливості гармонічної моделі і взаємної незалежності руху часточок, застосував для описання гармонічних коливань квантово-механічний підхід. У теорії теплоємності Ейнштейна калоричне рівняння стану кристала записується таким чином:

$$U(T) = 3N_A \left[\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right], \quad (6.20)$$

де ν – це частота гармонічних коливань. Звідки:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_{N_A} = \\ &= 3N_A \left[0 + \frac{-h\nu e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(-\frac{h\nu}{kT^2} \right)}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \right] = 3N_A \frac{h^2 \nu^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{kT^2 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

При $T \rightarrow \infty$, розклавши експоненту в ряд і обмежившись головними членами розкладу, маємо:

$$\begin{aligned} C_{V(T \rightarrow \infty)} &\approx 3N_A \frac{h^2 \nu^2 \left(1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots \right)}{kT^2 \left(1 + \frac{h\nu}{kT} + \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots - 1 \right)^2} = \\ &= 3N_A \frac{h^2 \nu^2 \cdot 1}{kT^2 \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2} = 3N_A \cdot k = 3R, \end{aligned} \quad (6.22)$$

а при $T \rightarrow 0$ за рахунок переважаючого зростання знаменника в (6.21) значення $C_V \rightarrow 0$.

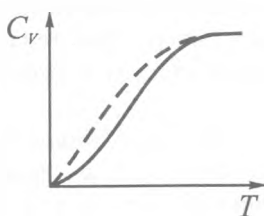


Рис. 6.21. Теоретично одержані криві температурної залежності ізохорної теплоємності C_V одного моля атомарного кристала. Суцільною лінією показано результат обчислення за теорією Дебая, а штриховою – за теорією Ейнштейна

Таким чином, шляхом врахування квантового поведіння структурних одиниць кристалів Ейнштейна вдалося пояснити спад $C_V \rightarrow 0$ і узгодити теорію з теоремою Нернста. Щоправда, закон спадання теплоємності до нуля ($C_V \rightarrow 0$) виявився не таким, як це впливає з дослідних даних (рис. 6.21).

§ 7. Теорія Дебая теплосмності кристалів

Наступний крок у розвитку теорії теплоємності і, фактично, у теорії теплового руху часточок кристала зробив Дебай. Він зберіг припущення про гармонічну модель. Так само, як і Ейнштейн, він врахував квантову поведінку часточок кристала, але, крім того, Дебай врахував існування взаємозв'язку рухів структурних одиниць кристала. Він звернув увагу на те, що один моль атомарного твердого тіла слід трактувати як систему із N_A зв'язаних тривимірних осциляторів або, якщо припустити ізотропність пружних зв'язків, як $3N_A$ взаємопов'язаних лінійних осциляторів. Як відомо з теорії коливань складних систем, наявність взаємозв'язків приводить до складних коливань, які можна трактувати (в гармонічному наближенні) як коливання незалежних гармонічних осциляторів, але з різними частотами, і число таких осциляторів дорівнюватиме N_A .

З метою спрощення розглянемо це питання на прикладі взаємозв'язаних рухів у лінійному ланцюжку кульок, кожна з яких



Рис. 6.22. Лінійна механічна модель гармонічного кристала

має масу m (рис. 6.22). Припустимо, що кожна пара сусідніх часточок зв'язана пружиною, жорсткість якої a , і що часточки можуть зміщуватись лише

вдовж напрямку $\vec{r}$, який збігається з напрямком ланцюжка, тобто врахуємо лише поздовжні коливання. Зміщення будь-якої l -ої часточки зі свого положення рівноваги позначатимемо u_l .

За третім законом Ньютонa для кожної часточки можна записати:

$$m \frac{d^2 u_l}{dt^2} = F_{l,l-1} + F_{l,l+1} = -a[u_l - u_{l-1}] - a[u_l - u_{l+1}] = \\ = a[u_{l+1} + u_{l-1}] - 2au_l, \quad (6.23a)$$

де $F_{l,l-1}$ та $F_{l,l+1}$ – сили, які діють на l -ту часточку з боку $l-1$ та на $l+1$ з боку l -ї часточки відповідно.

Це рівняння при граничному переході, коли маса рівномірно розподіляється вздовж ланцюжка і також рівномірно розподіляється пружна сила, набирає вигляду хвильового рівняння:

$$\frac{\partial^2 u_l}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u_l}{\partial r^2}. \quad (6.23б)$$

Пам'ятаючи, що $1 \leq l \leq N_A$, ми фактично одержали систему з N_A рівнянь (6.23а). Розв'язок цієї системи лінійних диференціальних рівнянь знаходиться методом підстановки шуканого розв'язку у вигляді суми з N_A експонент, тобто фактично із N_A гармонічних хвиль:

$$u_l = \sum_{j=1}^{N_A} A_j e^{i(\omega_j t - \varphi_j l)}, \quad (6.24)$$

Підстановка будь-якого із доданків формули (6.24) у відповідне диференціальне рівняння (6.23а) дає:

$$\begin{aligned} m(i\omega_j)^2 A_j e^{i(\omega_j t - \varphi_j l)} &= aA_j \left\{ e^{i[\omega_j t - \varphi_j(l+1)]} + e^{i[\omega_j t - \varphi_j(l-1)]} - 2e^{i(\omega_j t - \varphi_j l)} \right\} = \\ &= aA_j e^{i(\omega_j t - \varphi_j l)} \left\{ e^{-i\varphi_j} + e^{+i\varphi_j} - 2 \right\} = -2aA_j e^{i(\omega_j t - \varphi_j l)} \cdot \sin^2 \frac{\varphi_j}{2}. \end{aligned}$$

Після скорочення одержуємо:

$$m\omega_j^2 = 4a \sin^2 \frac{\varphi_j}{2}. \quad (6.25а)$$

Отже, дійсно розв'язком системи N_A рівнянь (6.23а) буде N_A гармонічних коливань, для кожного з яких має місце цілком певний взаємозв'язок між частотою ω_j і зсувом по фазі коливань сусідніх часточок φ_j . Енергія кожної гармоніки змінюється за законами квантової механіки: $E_{\text{кол}} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$.

Зазначимо, що розв'язку (6.24) можна надати іншої форми запису і відповідно дати інше його трактування. Логічно припустити, що зсув по фазі φ_j повинен бути пропорційним рівноважній відстані між сусідніми часточками (ξ), тобто що $\varphi_j = k_j \xi$. Тоді будь-який із доданків виразу (6.24) запишемо у вигляді:

$$u_{lj} = A_j e^{i(\omega_j t - k_j \xi_j)} = A_j e^{i(\omega_j t - k_j r)},$$

де $r = l\xi$ – координата l -ої часточки у стані рівноваги. Тоді вираз:

$$u_i = \sum_{j=1}^{N_A} A_j e^{i(\omega_j t - k_j r)}, \quad (6.25б)$$

слід трактувати як суму N_A гармонічних біжучих хвиль, а формулу (6.25а), записану у вигляді:

$$m\omega_j^2 = 4a \sin^2 \frac{k_j \xi}{2}, \quad (6.25в)$$

треба трактувати як закон дисперсії таких хвиль.

Зазначимо, що закон дисперсії $\sqrt{\frac{m}{a}} \omega_j = \pm 2 \sin \frac{k_j \xi}{2}$ наближено

можна записати як $\sqrt{\frac{m}{a}} \omega_j = k_j \xi = \frac{2\pi}{\lambda_j} \xi$, або $\sqrt{\frac{m}{a}} 2\pi v_j = 2\pi \xi \frac{1}{\lambda_j}$.

Отже, при малих хвильових числах (великих λ_j) швидкість хвиль

$c_j = \lambda_j v_j$ не залежить від частоти і $c_j \approx \xi \sqrt{\frac{a}{m}} = \text{const}$.

Тепер можна сказати, що при заданій температурі кожній гармоніці відповідатиме якесь певне усереднене число n , тобто цій гармоніці відповідатиме n хвиль певної енергії. Їх називають *фонами*.

В загальному тримірному випадку, крім поздовжніх хвиль (поздовжніх *мод*), виникають також і поперечні хвилі (*моди*). У кожній моді є цілий набір хвиль зі своїми частотами ν . Про кожну моду, якій відповідає певна кількість різних значень квантового числа n , говорять, що їй відповідає n фонів. Ми ще повернемося до «хвильового» трактування взаємозв'язаних коливань часточок у кристалі, а зараз нам буде зручно трактувати вираз (6.24) як суму коливань гармонічних осциляторів з різними частотами. При знаходженні на цій основі тої частини внутрішньої енергії кристала, яка залежить від температури, очевидно, треба використати квантову формулу для усередненого значення внутрішньої енергії кожного осцилятора, тобто записати:

$$U(T) = \sum_{\nu_j = \nu_{\min}}^{\nu_j = \nu_{\max}} \frac{h\nu_j}{e^{\frac{h\nu_j}{kT}} - 1} g(\nu_j), \quad (6.26)$$

де множник $g(\nu_j)$ враховує те, скільки в кристалі є коливань (хвиль) зі згаданою частотою.

В загальному випадку здійснити обчислення вказаної суми вдається, і тому *Дебай* дещо спростив модель кристала. Перш за все він знехтував відміною між поздовжніми і поперечними хвилями. По-друге, *Дебай* фактично замінив кристал суцільним пруж-

ним середовищем, що дало змогу замінити підсумовування інтегруванням і використати відоме для суцільного середовища співвідношення:

$$g(v) = Bv^2 dv. \quad (6.27)$$

Але зрозуміло, якщо заміна кристала суцільним середовищем для довгих хвиль (малих частот) є неістотною, і нижню межу інтегрування можна з деяким наближенням вважати рівною нулеві, то з боку малих довжин хвиль (високих частот) є природна межа — стала ґратки, і тому логічно замість суми (6.26) записати:

$$U(T) = \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu_j}{e^{\frac{h\nu_j}{kT}} - 1} Bv^2 dv. \quad (6.28)$$

Очевидно, що сталі величини B та $v_{\max}$ треба знаходити із таких міркувань.

По-перше, як ми вже не раз зазначали, повне число різних частот коливань у кристалі дорівнює $3N_A$. Отже:

$$\int_0^{v_{\max}} g(v) dv = \int_0^{v_{\max}} Bv^2 dv = B \frac{v_{\max}^3}{3} = 3N_A. \quad (6.29)$$

По-друге, ясно, що при високих температурах внутрішня енергія кристалу U набирає вигляду, що збігається з класичною формулою ($U(T) = 3N_A kT$). Отже:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} g(v) dv = 3N_A kT. \quad (6.30)$$

Система рівнянь (6.29) та (6.30) в принципі дає змогу знайти B і $v_{\max}$. Ми проведемо ці обчислення послідовно. Визначивши із

(6.29) значення $B = \frac{9N_A}{v_{\max}^3}$, запишемо:

$$\begin{aligned} U(T) &= \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{9N_A}{v_{\max}^3} v^2 dv = \frac{9N_A}{v_{\max}^3} \frac{(kT)^4}{h^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{kT}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \\ &= 9N_A kT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (6.31)$$

де зроблено заміну: $\frac{h\nu}{kT} = x$, $\frac{h\nu_{\max}}{k} = \theta_D$.

Означений інтеграл у останній формулі (6.31) є величиною, яка слабо залежить від верхньої межі інтегрування. Коли ж $\frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty$ (до речі, це означає, що прямування до нескінченності виразу $\frac{h\nu_{\max}}{kT} \rightarrow \infty$ можна забезпечити не тільки тим, що $T \rightarrow 0$, а і тим, що $\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} \rightarrow 0$, отже, і тут фактично можна говорити про заміну кристала континуумом), то означений інтеграл перетворюється у табличний інтеграл $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$. Отже, наближене калоричне рівняння Дебая при низьких температурах ($T \ll \theta_D$) має вигляд:

$$U(T) \approx 9NkT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}, \quad (6.32)$$

звідки за цих умов ($T \ll \theta_D$):

$$C_V \sim T^3. \quad (6.33)$$

Ми одержали закон Дебая, який добре узгоджується з експериментальними даними за поведінкою теплоємності атомарних кристалів.

Подальший розвиток теорії теплоємності кристалів пов'язаний із роботами Борна і Крамера, які пішли шляхом врахування індивідуальних особливостей кожної речовини.

§ 8. Теплове розширення кристалів.

Ангармонічна модель

Гармонічна модель не може описати теплове розширення твердого тіла. Дійсно, припускаючи, що:

$$\varphi_{ij}(r) = \varphi_0 + \frac{a}{2}(r - r_0)^2,$$

ми ніби вважаємо, що за будь-якої енергії кристала (при будь-якій його температурі) часточки рівномірно симетрично відхиляються від своїх положень рівноваги. Отже, в середньому відстань між кожними двома сусідніми часточками, а отже, і між будь-якими двома часточками кристала, залишається незмінною.

Для пояснення теплового розширення необхідно врахувати асиметрію кривої залежності потенціалу міжчастинкової взаємодії

від відстані між часточками (рис. 6.17). Тоді з підвищенням енергії ізольованої системи (для простоти складеної тільки з двох часточок), тобто при збільшенні температури, середня віддаль між центрами їхніх мас буде зростати (пунктирна лінія на рис. 6.17).

Очевидно, що для числових обчислень цього ефекту необхідно врахувати в виразі (6.17) члени розкладу більш високих порядків. Записаний у такому вигляді потенціал лежить в основі *ангармонічної моделі* кристала. Врахування кубічного члена розкладу є першим наближенням ангармонічної моделі. У цьому першому наближенні ангармонічної моделі:

$$f_{\text{внутр}} = -a(r - r_0) + b(r - r_0)^2.$$

Очевидно, що в середньому $\langle f_{\text{внутр}} \rangle = 0$ і, отже:

$$\overline{a(r - r_0)} = \overline{b(r - r_0)^2}. \quad (6.34)$$

Для обчислення правої частини згадаємо, що у розкладі (6.17) відповідний доданок виступає як «поправочний» до гармонічної моделі і тому його грубо можна оцінити, використовуючи попередню гармонічну модель. У межах справедливості класичної механіки в гармонічній моделі усереднена потенціальна енергія

одноірного осцилятора $\overline{E}_n = \overline{E}_k$, або $\frac{a}{2}(r - r_0)^2 = \frac{kT}{2}$. Звідси

$\overline{(r - r_0)^2} = \frac{kT}{a}$. Підставляємо цей вираз у (6.34) і отримаємо:

$$\overline{r - r_0} = \frac{b}{a} \frac{kT}{a} \sim T, \quad (6.35)$$

тобто ми отримали лінійний закон розширення твердих тіл зі зміною температури.

Очевидно, що врахування в (6.17) членів розкладу ще більш високих порядків дає степеневі поправки до основного лінійного закону розширення, отриманого на базі двохчастинкової механічної моделі ангармонічного кристала.

В дійсності кристал не можна ототожнювати з чисто механічною системою. Він є термодинамічною системою, і його мікроскопічна теорія повинна будуватись за допомогою апарата статистичної фізики. Для спрощення ми не будемо обчислювати статистичний інтеграл, а скористаємось еквівалентним прийомом, який базується на використанні *теорему віріалу*.

Теорема віріала формулюється так: середнє значення кінетичної енергії структурних одиниць будь-якого тіла дорівнює віріалу, який за означенням є:

$$W = -\frac{1}{2} \sum \vec{r}_i \vec{F}_i. \quad (6.36)$$

Оскільки теорема віріалу є доведеною для неізолюваних систем, то серед сил є як «внутрішні» (сили взаємодії між часточками розглядуваної системи), так і «зовнішні», які діють на часточки розглядуваної системи. Тому віріал сил розбивається природним чином на два доданки:

$$W = -\frac{1}{2} \sum \vec{r}_i \vec{F}_{si} - \frac{1}{2} \sum \vec{r}_i \vec{F}_{zi} = W_{\text{в}} + W_{\text{з}}. \quad (6.37)$$

Відносно просто обчислюється віріал зовнішніх сил у тому випадку, коли зовнішні сили повністю вичерпуються силами тиску оточуючого середовища. Оскільки безпосередньо такі сили обумовлюються взаємодією часточок такого тіла з часточками оточуючого середовища і міжмолекулярні сили реально проявляються на відносно невеликих відстанях, то при обчисленні $W_{\text{з}} = -\frac{1}{2} \sum \vec{r}_i \vec{F}_{zi}$ не-

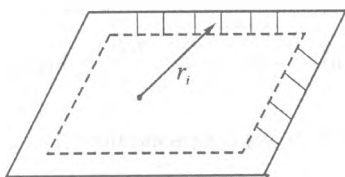


Рис. 6.23. При обчисленні віріала тіла враховується лише приповерхневий шар речовини, який можна розбити на елементарні нескінченно малі фізичні об'ємчики ΔV , в межах яких $\vec{r}_i = \text{const}$.

обхідно враховувати тільки ті часточки нашої системи, які розташовані у тонкому приповерхневому шарі (рис. 6.23). Розіб'ємо цей шар на елементарні, фізично нескінченно малі об'ємчики. Тоді:

$$W_{\text{з}} = \sum \Delta W_j. \quad (6.38)$$

При обчисленні кожного окремого доданку $\Delta W_j = -\frac{1}{2} \sum \vec{r}_i \vec{F}_{zi}$ можна вважати, що за абсолютною

величиною всі $|\vec{r}_i| = |\vec{r}_j|$ є однаковими і тому:

$$\Delta W_j = -\frac{1}{2} |\vec{r}_j| \sum_i (\vec{F}_{zi})_{\vec{r}_j} = \frac{1}{2} |\vec{r}_j| \sum_i (-\vec{F}_{zi})_{\vec{r}_j}, \quad (6.39)$$

де через $(-\vec{F}_{zi})_{\vec{r}_j}$ позначено величини зовнішніх сил, які взято з оберненим знаком і спроектовано на напрямок вектора $\vec{r}_j$.

Легко зрозуміти, що остання сума може бути заміненою добутком тиску, який реалізується у ізотропному кристалі, на величину

площі поверхні (по якій відповідний об'ємник контактує з оточуючим середовищем), спроектованої на площину, яка є перпендикулярною до радіуса-вектора $\vec{r}_j$. Отже:

$$W_j = \sum_i \Delta W_{ji} = \frac{1}{2} \sum_j |\vec{r}_j| P \Delta S_{nj} = \frac{1}{2} P \sum_j r_j \Delta S_{nj} = \frac{1}{2} P \sum 3 \Delta V_j, \quad (6.40)$$

де ΔV_j – об'єм конуса, який побудовано навколо радіуса-вектора $\vec{r}_j$ і який опирається на вказану площадку ΔS_{nj} . Таким чином, остаточно маємо:

$$W_3 = \frac{3}{2} P \sum \Delta V_j = \frac{3}{2} P V. \quad (6.41)$$

Тепер теорему віріалу доцільно записати у вигляді:

$$3PV = 2\overline{E_k} + \sum \vec{r}_i \vec{F}_{vi}. \quad (6.42)$$

Для оцінки другого доданка правої частини одержаної формули проведемо такі обчислення, які тільки частково базуються на двох-частинковій механічній моделі ангармонічного кристала.

Для двох часточок, відповідно потенціалу Леннарда–Джонса,

$\varphi_{ij} = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}$ сила міжчастинкової взаємодії становить:

$$f_{ij} = -\frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial r} = -n \frac{\alpha}{r^{n+1}} + m \frac{\beta}{r^{m+1}}.$$

і можна чекати, що завдяки такій асиметрії сил притягання і відштовхування віріал внутрішніх сил і відповідно сума у формулі (6.42) можуть бути представленими у вигляді:

$$\sum \vec{r}_i \vec{F}_{vi} = n \overline{E_{\text{пр}}}(V) + m \overline{E_{\text{від}}}(V), \quad (6.43)$$

де $\overline{E_{\text{пр}}}(V)$ та $\overline{E_{\text{від}}}(V)$ – середні значення потенціальних енергій сил притягання і сил відштовхування, які при наявності сил тиску залежать від об'єму кристала, бо зовнішні сили змінюють середнє рівноважне значення віддалі між часточками ($r_0 \rightarrow r_V$).

Далі із зіставлення розкладів у ряди:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{пр}} &= \varphi_{\text{пр}}(r_V) + \left(\frac{\partial \varphi_{\text{пр}}}{\partial r} \right)_{r_V} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{пр}}}{\partial r^2} \right)_{r_V} (r - r_0)^2 + \dots = \\ &= \varphi_{\text{пр}}(r_V) + \left[\left(\frac{\partial \varphi_{\text{пр}}}{\partial r} \right)_{r_V} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{пр}}}{\partial r^2} \right)_{r_V} (r - r_0) + \dots \right] (r - r_0), \end{aligned} \quad (6.44a)$$

та

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{від}} &= \varphi_{\text{від}}(r_V) + \left(\frac{\partial \varphi_{\text{від}}}{\partial r} \right)_{r_V} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{від}}}{\partial r^2} \right)_{r_V} (r - r_0)^2 + \dots = \\ &= \varphi_{\text{від}}(r_V) + \left[\left(\frac{\partial \varphi_{\text{від}}}{\partial r} \right)_{r_V} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{від}}}{\partial r^2} \right)_{r_V} (r - r_0) + \dots \right] (r - r_0),\end{aligned}\quad (6.446)$$

зрозуміло, що за відсутності зовнішнього тиску (коли $r_0 \rightarrow r_V$)

$$\varphi_{\text{пр}}(r_0) + \varphi_{\text{від}}(r_0) = \varphi^0, \quad \left(\frac{\partial \varphi_{\text{пр}}}{\partial r} \right)_{r_0} = - \left(\frac{\partial \varphi_{\text{пр}}}{\partial r} \right)_{r_0}, \quad \text{і в гармонічній моде-}$$

лі для середніх значень виконується рівність:

$$\overline{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{пр}}}{\partial r^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2} + \overline{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{від}}}{\partial r^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2} = \overline{E_{\kappa}} \quad (6.45a)$$

і

$$\overline{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{пр}}}{\partial r^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2} = \overline{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\text{від}}}{\partial r^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2}. \quad (6.45b)$$

У реальній ситуації через асиметрію сил притягання і відштовхування породжені ними потенціальні енергії, навіть після усереднення, рівними не будуть, а тим більше це матиме місце при наявності зовнішнього тиску, коли $r_V \neq r_0$. Слід чекати, що:

$$\begin{aligned}\overline{E_{\text{пр}}}(V) &= E_{\text{пр}}^0(V) + \eta \overline{E_{\kappa}}, \\ \overline{E_{\text{від}}}(V) &= E_{\text{від}}^0(V) + (1 - \eta) \overline{E_{\kappa}}\end{aligned}\quad (6.46)$$

і формула (6.44) тепер набуває вигляду:

$$3PV = 2\overline{E_{\kappa}} + m[E_{\text{пр}}^0(V) + \eta \overline{E_{\kappa}}] + m[E_{\text{від}}^0(V) + (1 - \eta) \overline{E_{\kappa}}],$$

що можна записати так:

$$PV = \frac{1}{3} [nE_{\text{пр}}^0(V) + mE_{\text{від}}^0(V)] + \frac{2}{3} \left[1 + \frac{m\eta}{2} + \frac{m(1-\eta)}{2} \right] \overline{E_{\kappa}}. \quad (6.47)$$

Очевидно, що цей вираз збігається з напівемпіричним рівнянням Мі-Грюнайзена:

$$PV = G(V) + 2\gamma \overline{E_{\kappa}}.$$

До речі, рівняння Мі-Грюнайзена можна записати у вигляді:

$$P - \frac{G(V)}{V} = \frac{2\gamma \overline{E_k}}{V}, \quad (6.48)$$

який до деякої міри нагадує рівняння Ван-дер-Ваальса.

Таким чином, *ангармонічна модель* здатна пояснити і механічні, і термічні, і калоричні властивості кристалів в досить широких межах зміни значень температури і тиску. Але вона не спроможна пояснити ті «аномалії», які спостерігаються у окремих твердих тіл при підході до лінії плавлення. Такі «передперехідні явища», зокрема аномально велике теплове розширення, здатна пояснити модель, яка враховує наявність точкових дефектів.

§ 9. Явища переносу у кристалах. Точкові дефекти. Дислокації. Пластичність кристалів

При підвищених температурах і відповідно збільшених середніх значеннях амплітуд коливного руху структурних одиниць за рахунок флуктуацій на тій чи іншій частоті може зосередитись настільки велика енергія, що ця часточка одержує змогу вийти зі «своїї» потенціальної ями і перейти в нове положення рівноваги. Зокрема, в не дуже щільно упакованій ґратці вона може зайняти положення у проміжку між вузлами ґратки. На її колишньому місці залишається вакансія (рис. 6.24а). Одночасно утворюється ще один точковий дефект — часточка у міжвузлі. Якщо ґратка є досить щільною, то така подія малоймовірна. Але і в щільно упакованих ґратках, і в «рихлих» структурах є можливим вихід міжвузлових часточок на поверхню кристала з наступним переміщенням на вивільнене місце часточок із середини кристала (рис. 6.24б). У результаті в кристалі залишаються тільки вакансійні точкові дефекти. На якісному рівні зрозуміло, що поява деякої концентрації вакансій за рахунок виходу на поверхню кристала відповідного числа часточок приводить до додаткового збільшення об'єму твердого тіла (порівняно зі збільшенням об'єму за рахунок ангармонічного ефекту). Зрозуміло, що процес утворення вакансій має активаційний характер, бо вихід часточок на поверхню пов'язаний з подоланням певного енергетичного бар'єру. Отже, число вакансій є пропорцій-

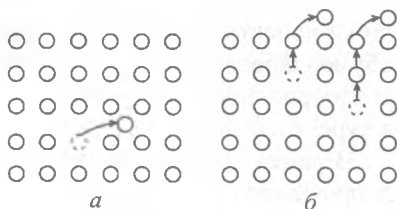


Рис. 6.24. Точкові дефекти кристалічної ґратки: *а* — атоми у міжвузлі та механізм їхньої появи; *б* — механізм утворення порожнього вузла-вакансії

ним больцманівському фактору $e^{-\frac{U}{kT}}$ з певним значенням енергії

активації U . Зростання концентрації вакансій з температурою зумовлює зростання об'єму кристала.

Використовуючи модельні уявлення про точкові дефекти, розглянемо, як відбувається дифузія в твердому тілі. Легко зрозуміти, що при наявності вакансії у цей вільний вузол кристалічної ґратки за сприятливих умов (наявність належної флуктуації енергії) може перейти якась сусідня часточка. Цей перескок з одного положення рівноваги в інше рівноважне положення пов'язаний із подоланням певного енергетичного бар'єра ΔU , і тому його імовірність пропорційна $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$. Таким чином, зрозуміло, що коефіцієнт самодифузії має бути пропорційним добутку:

$$D \sim e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{\Delta U}{kT}} = e^{-\frac{U+\Delta U}{kT}}. \quad (6.49)$$

Строга теорія дифузії в твердих тілах є досить складною. Тут ми лише зазначимо, що на відміну від дифузії в газах, дифузія в твердих тілах відбувається стрибкоподібно-активаційно.

Розібравши одне із явищ переносу (дифузію), розглянемо на такому ж якісному рівні теплопровідність.

Відомо, що теплопровідність металів є значно кращою за теплопровідність діелектриків. У металах велике значення коефіцієнта теплопровідності в основному забезпечується специфікою поведінки колективізованих електронів, тобто тих самих часточок, які обумовлюють хорошу електропровідність металів. У зв'язку з цим теплопровідність металів, як і їх електропровідність, розглядається в курсі електрики.

В рамках молекулярної фізики ми обмежимося розглядом теплопровідності діелектриків, яка обумовлюється поширенням теплових коливань по кристалу. Ця теплопровідність називається теплопровідністю кристалічної ґратки (не зовсім вдала назва), щоб підкреслити те, що вона в однаковій мірі є притаманною як діелектрикам, так і металам.

В квантовій механіці для описання коливань кристалічної ґратки вводиться поняття *фонона*. Фонон — це квазічастинка, квант коливань кристалічної ґратки.

Поки фононів у кристалі мало (через низькі температури), амплітуда коливань атомів є малою. Фонони без перешкод пронизують кристал з кінця в кінець і не заважають переміщуватись один одному. Така підсистема фононів схожа на ультрарозріджений газ. За цих умов мала теплопровідність обумовлюється малою кількістю наявних фононів. При підвищенні температури зростає і число фононів, і амплітуда коливань часточок. Починає проявлятися ангармонізм (нелінійний ефект), який приводить до взаємодії між

фононами. Така система фононів вже більше нагадує газ із часточок, що взаємодіють між собою. За аналогією з газом можна ввести довжину вільного пробігу фонона і навіть для оцінки теплопровідності кристалічної ґратки використати відому нам із газокінетичної теорії формулу для коефіцієнта теплопровідності $\kappa = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho c_v$. Тільки для твердого тіла її зручно записати інакше.

Очевидно, що середню швидкість $\langle v \rangle$, яка була введена для газів, треба замінити на швидкість поширення пружних хвиль «а», а добуток ρc_v зручно замінити теплоємністю одиниці об'єму C_v ($C_v = \rho c_v$). Отже, для ґратки коефіцієнт теплопровідності дорівнює:

$$\kappa \approx \frac{1}{3} \lambda a C_v. \quad (6.50)$$

Швидкість пружних хвиль a слабо залежить від температури, і особливості залежності коефіцієнта теплопровідності $\kappa = \kappa(T)$ для діелектричних кристалів обумовлюються температурними залежностями довжини вільного пробігу λ та теплоємності C_v . При низьких температурах, як вже говорилося вище, фонони вільно переміщуються по всьому кристалу, тобто довжина вільного пробігу дорівнює розмірам кристалів (якщо в ньому немає дефектів) і є сталою величиною. За цих умов поведінка коефіцієнта теплопровідності визначається поведінкою теплоємності C_v , яка, за теорією Дебая, є пропорційною T^3 . Отже, і теплопровідність при низьких температурах також зростає з температурою за кубічним законом. При подальшому збільшенні температури, хоч число фононів і продовжує рости, але вирішальна роль починає грати взаємодія – взаємне розсіяння. Можна показати, що цей ефект різко зменшує довжину вільного пробігу λ , яка спадає приблизно обернено пропорційно температурі. Вплив розсіяння значний (за рахунок великого значення коефіцієнта пропорційності) настільки, що ще до досягнення температури Дебая θ_D вклад розсіяння починає превалювати (під впливом росту числа фононів), і теплопровідність кристала, пройшовши через максимальне своє значення, починає зменшуватись (приблизно)

за законом: $\kappa \sim \frac{1}{T}$ (рис. 6.25).

Крім розглянутих особливостей явищ переносу, для кристалів є характерним явище *пластичної деформації*, тобто такої деформації, яка зберігається після припи-

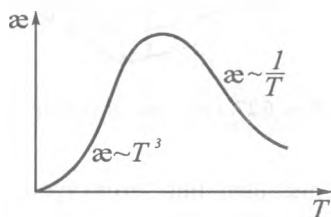


Рис. 6.25. Типовий вигляд температурної залежності коефіцієнта теплопровідності кристалів κ

нення дії деформуючої сили. Для пояснення пластичної деформації необхідно удосконалити модель кристала шляхом врахування, крім точкових дефектів, ще одного типу дефектів – *крайових дислокацій*. Як ми вже зазначали вище, пластична деформація завжди є пов'язаною із зсувом однієї частини кристала відносно другої при прикладанні дотичних сил. Так-от, якби б такий зсув відбувся одночасно по всьому кристалу, то це вимагало б значно більших зусиль, ніж ті, які спостерігаються на досліді. Пояснення цій розбіжності було знайдено в результаті припущення, що одна частина кристалу зміщується поступово відносно іншої і, як правило, складається ситуація, коли під час пластичної деформації в одній частині кристала виникає якби «зайва» кристалічна площина. Вона має край на площині спайності, по якій і відбувається зсув (рис. 6.26). Це явище називається *крайовою дислокацією*.

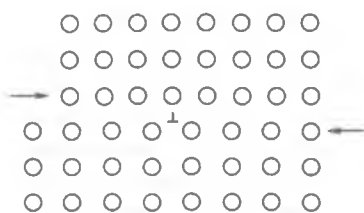


Рис. 6.26. Крайова дислокація (показана у проекції значком $\perp$) та механізм її утворення

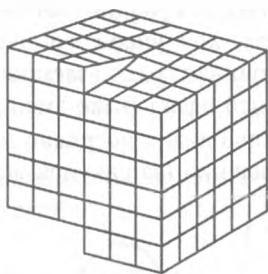


Рис. 6.27. Гвинтова дислокація

Здавалося б, найбільш міцними повинні бути ідеальні кристали без готових дислокацій, бо при прикладанні до них дотичних зусиль спочатку треба створити таку дислокацію і далі змусити її переміститись з кінця в кінець по кристалу. Але в дійсності, починаючи з певної для даної речовини кількості готових *лінійних дислокацій*, кристали виявляються більш міцними, ніж бездислокаційні кристали. Справа в тому, що коли дислокацій багато, то вони перешкоджають рухатись одна одній. У створенні таких дислокацій при пластичній деформації і полягає добре відоме явище зміцнення твердих тіл.

Перешкодами для руху дислокацій можуть бути і точкові дефекти, і домішки. Все це так звані «*стопори*» дислокацій. Вивчення

дислокаційної структури тіл є однією з проблем міцності матеріалів. Пошкодження кристалічної ґратки за рахунок радіоактивного опромінення може як породити додаткові стопори дислокацій (і тим самим зміцнити матеріал), так і спричинити появу порожнин всередині кристалів і цим зменшити їхню міцність.

Крім крайових дислокацій важливу роль грають так звані *гвинтові дислокації* (рис. 6.27). Гвинтова дислокація виникає внаслідок

зісковзування атомних напівплощин одна відносно одної починаючи з деякої лінії, після чого кристал складається, фактично, із однієї площини, що є зігнутою за гвинтовою лінією. Наявність такого типу дислокацій, по-перше, породжує наявність постійно існуючої приступочки на грані кристала. Легко зрозуміти, що новій часточці енергетично більш вигідно зайняти місце біля такої приступочки, ніж опинитись на ідеальній неушкодженій площині. Саме цим вдається пояснити експериментально спостережувану швидкість кристалізації при заданих зовнішніх умовах. Крім того, гвинтові дислокації забезпечують появу політипних структур.

§ 10. Сучасні проблеми фізики твердого тіла

Перелік завдань, які стоять перед сучасною фізикою твердого тіла зайняв би багато місця. Тому ми обмежимося тільки назвами деяких проблемних напрямів. У теоретичному і експериментально-дослідницькому аспектах проблема полягає у переході від розв'язку загальних для всіх твердих тіл питань до вивчення більш-менш конкретних твердих тіл. У прикладному плані основним завданням є створення тіл із наперед заданими і часто невідомими природі властивостями тіл. Фізика твердого тіла є теоретичною основою матеріалознавства. Протягом останніх п'ятидесяти років було створено штучні алмази то інші надтверді матеріали. Нещодавно було винайдено кераміки з високотемпературною електропровідністю. В усі галузі промисловості увійшли полімери, напівпровідники.

На спеціальну увагу заслуговує проблема взаємодії різних випромінювань з твердим тілом. Ця проблема виділилась в окрему галузь матеріалознавства – радіаційне матеріалознавство. Не дарма виділено в окремий розділ і оптику твердого тіла. Сюди ж слід віднести і питання взаємодії короткохвильового електромагнітного випромінювання з твердими тілами.

Останнім часом відродилась і набрала великої ваги проблема досліджень поверхні твердого тіла і поверхневої взаємодії твердих тіл з іншими агрегатними станами речовини. Вирішення цих питань має виняткове значення в зв'язку з мініатюризацією твердотільних елементів електроніки.

РІДКИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

Фізичні властивості всіх речовин обумовлюються їхньою структурою (розміщенням молекул) та міжмолекулярною взаємодією. Рідина за своїми фізичними властивостями займає деяке проміжне положення між газом і кристалом.

Основною макровідмінністю рідин від газів є те, що вони мають власний об'єм, а макровідмінністю рідин від кристалів – те, що рідини не мають власної форми. Строго кажучи, рідини зберігають свій об'єм лише в тому випадку, коли знаходяться в рівновазі зі своєю насиченою парою або зі своїм кристалом. Ці особливості рідини свідчать про те, що енергія відриву часточок рідини від загальної її маси є досить значною, а от щодо дотичних зусиль, то рідина не чинить їм значного опору і починає текти. При створенні течії у рідині виникають сили внутрішнього тертя.

Розглянемо більш детально результати досліджень поведінки і деяких фізичних властивостей рідин.

§ 1. Кінетичні і рівноважні властивості рідин

На відміну від газів і твердих тіл, де ми починали огляд з їхніх рівноважних властивостей, у випадку рідин доцільно розпочати розгляд з аналізу поведінки кінетичних характеристик, бо *текучість* (в'язкість) рідин є найбільш характерною їхньою властивістю. На це звернули увагу такі широко відомі вчені, як А. І. Бачинський та С. І. Вавілов

Більшість рідин є *ньютонівськими рідинами*, тобто такими, які при ламінарній течії підкоряються закону *Ньютона* для рідин:

$$F_T = \eta \frac{du_x}{dy} S,$$

де F_T – сила тертя між шарами рідини, $\frac{du_x}{dy}$ – похідна від швидкості течії u_x по координаті, перпендикулярній до шарів.

Методи вимірювання коефіцієнта динамічної (η) або кінематичної ($\nu = \eta/\rho$) в'язкості за своєю ідеєю такі ж самі, як і методи вивчення в'язкості газів. Широко використовуються капілярні візкозиметри, візкозиметри *Стокса*, ротаційні візкозиметри, а останнім часом все ширше застосовуються так звані вібраційні методи вимірювання в'язкості рідин.

Експериментально встановлено, що за ізотермічних умов ($T = \text{const}$) збільшення тиску P приводить до зростання коефіцієнта в'язкості η рідини. При фіксованому тиску ($P = \text{const}$) в'язкість η дещо зменшується з підвищенням температури T , а от при фіксованій густині ($\rho = \text{const}$) зміна температури дуже слабо впливає на значення коефіцієнта в'язкості рідин.

Найпростіше вимірювати в'язкість рідин за *ортобаричних умов*, коли рідина знаходиться у рівновазі зі своєю насиченою парою. Саме в таких умовах рідина найчастіше перебуває на практиці. На рис. 7.1 наведено криві температурних залежностей в'язкості рідини і співіснуючої з нею пари. Насичена пара при $T \leq T_c$, звичайно, поводить себе як газ, і відповідно її коефіцієнт в'язкості η практично лінійно зростає зі збільшенням температури. А от в'язкість рідини в ортобаричних умовах різко зменшується при підвищенні температури. Обидві криві плавно переходять одна в одну в критичній точці.

Існує декілька напівемпіричних формул, здатних принаймні якісно передати хід зміни в'язкості рідини при підвищенні температури при ортобаричних умовах. Найбільш відомі з них – це *формула Бачинського* і *формула Арреніуса–Френкеля*. Бачинський запропонував вираз:

$$\eta = \frac{c}{\nu - \omega}, \quad (7.1)$$

де c і ω – деякі константи, а ν – питомий об'єм рідини, який збільшується при підвищенні температури. В цю формулу температура входить неявним чином через питомий об'єм ν .

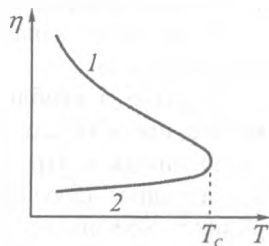


Рис. 7.1. Типовий графік температурної залежності коефіцієнта в'язкості η рідини (1) та насиченої пари (2) за умов їх співіснування.

Френкель і Арреніус вважали, що доцільніше користуватись формулою, в якій температура фігурує явно, а саме описувати температурну залежність в'язкості рідин таким експоненціальним виразом:

$$\eta = Ae^{\frac{U^*}{kT}}, \quad (7.2)$$

де U^* – енергія активації, що дорівнює тій мінімальній енергії, яка потрібна для переміщення молекули із одного тимчасового положення рівноваги в інше, A – константа.

Андраде запропонував формулу, яка враховує і вплив зміни температури, і вплив зміни тиску:

$$\eta \nu^{1/3} = Ae^{\frac{BP}{T}}, \quad (7.3)$$

де A і B – деякі константи, які характеризують дану речовину, ν – питомий об'єм, P і T – тиск і температура.

Чисельні значення коефіцієнта в'язкості рідин η за умов, далеких від критичних, є значно більшими за в'язкість газів і меншими за відповідну характеристику твердих тіл $\eta_r \ll \eta_p \ll \eta_{тв} = \infty$. Тобто рідина у цьому випадку займає проміжне положення між газом і твердим тілом.

Дифузію, і особливо самодифузію, в рідинах вивчено значно менше, ніж в'язкість. Тільки в останні роки за допомогою розсіяння повільних нейтронів та при використанні техніки мічених атомів почалися цілеспрямовані дослідження рухливості часточок у рідинах. Коефіцієнт дифузії D рідин здебільшого вимірюють в ортобаричних умовах. Більшість дослідників дотримуються тієї точки зору, що експериментальне значення коефіцієнта дифузії D експоненціально зростає при збільшенні температури. Цікаво, що енергія активації дифузії практично збігається з енергією активації в'язкої течії, якщо останню описувати законом Френкеля–Арреніуса. Залежність D від тиску прийнято описувати степеневою формулою:

$$D \sim [(P - P_c) / P_c]^\delta,$$

де $(P - P_c) / P_c$ – зведений тиск, δ – показник степеня, який визначається експериментально.

Ще менш детально є вивченою теплопровідність рідин. Для прикладу на рис. 7.2 наведено температурну залежність коефіцієнта теплопровідності κ рідини і співіснуючої з нею пари.

Розгляд рівноважних характеристик рідин почнемо з аналізу їх теплового

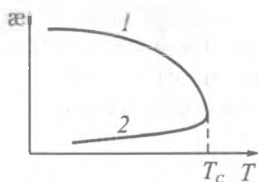


Рис. 7.2. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності κ рідини (1) та її пари (2) за умов їх співіснування

розширення. При фіксованому тиску і умовах, далеких від критичних, об'єм рідини при невеликих змінах температури змінюється практично лінійно:

$$V \approx V_0(1 + \alpha_p t), \quad (7.4)$$

де α_p – коефіцієнт теплового розширення рідини при постійному тиску.

Коефіцієнт теплового розширення рідин α_p , як правило, має проміжне значення між відповідними характеристиками газу α_g і твердого тіла $\alpha_{тв}$: $\alpha_g > \alpha_p > \alpha_{тв}$.

Існує багато даних по температурних залежностях густин рідини та співіснуючої з нею пари (рис. 7.3). Цікавим є те, що коли побудувати залежність півсуми густин газу ρ_g і рідини ρ_p від температури, то на графіку виходить майже пряма лінія. Формулу:

$$\frac{\rho_p + \rho_g}{2} \approx \rho_c + \gamma(T_c - T) \quad (7.5)$$

часто називають або «прямолінійним діаметром», або *формулою Кальєте–Матіасса*. Іншу емпіричну формулу для піврізниці ρ_p і ρ_g запропонували *Гольдхамер* і *Гугенгейм*:

$$\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_c} \approx \frac{7}{2} \cdot \sqrt[3]{(T_c - T)/T_c}. \quad (7.6)$$

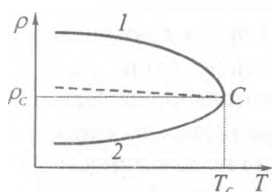


Рис. 7.3. Температурна залежність густин рідини (1) та пари (2) за умов їх співіснування; пунктирною лінією показано зміну півсуми їх густин з температурою.

Вплив зовнішнього тиску на об'єм рідини при фіксованій температурі характеризується *ізотермічною стисливістю*

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \text{ яка за умов, далеких}$$

від критичного стану, є значно меншою за ізотермічну стисливість газів $K_{T,g}$, і більша за ізотермічну стисливість $K_{T,тв}$, що характеризує тверде тіло. Знову маємо ситуацію, яка вказує на проміжне положення

рідини між газом і твердим тілом, а саме: $K_{T,g} \gg K_{T,p} \geq K_{T,тв}$.

Формальне пояснення малої стисливості рідини можна одержати з рівняння *Ван-дер-Ваальса*, за яким до зовнішнього тиску P додається внутрішній тиск P_i :

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(C_v T - \frac{a}{V} \right) = \frac{a}{V^2}.$$

Для оцінки значення внутрішнього тиску P_i надамо цій формулі іншого вигляду, ввівши до неї значення густини $\rho = m/V$, де m – маса системи, а V – її об'єм:

$$P_i = \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} = \frac{a}{\mu^2} \rho^2. \quad (7.7)$$

Підставивши в цю формулу одержані з досліду значення a і ρ за нормальних умов, одержуємо числове значення P_i . Наприклад, розрахунки показують, що у воді внутрішній тиск P_i дорівнює декільком десяткам тисяч атмосфер. Завдяки цьому результату стає зрозумілим, що для помітної зміни об'єму рідини необхідно створити зовнішній тиск такого ж порядку.

Залежність ізотермічної стисливості K_T від тиску і температури є досить складною. Але при кожній фіксованій температурі зміна похідної $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ при зміні тиску досить добре передається напівемпіричною формулою *Тейта*:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{A}{P - B(T)}, \quad (7.8)$$

де A – коефіцієнт, величина якого практично не змінюється з температурою і є приблизно однаковою для всіх рідин, а $B(T)$ – коефіцієнт, що змінюється з температурою. Якби можна було просто розшифрувати температурну залежність $B(T)$, то ми фактично мали б емпіричне термічне рівняння рівноважних станів рідин.

Аналізуючи розглянуті раніше експериментально одержані ізотерми (рис. 5.2) легко зрозуміти, що при наближенні до критичної точки ізотермічна стисливість рідин прямує до нескінченності. Для ортобаричних умов цю залежність зображена на рис. 7.4, вона добре описується формулою:

$$K_T = \Gamma \cdot |(T - T_C) / T_C|^{-1.3}, \quad (7.9)$$

де $(T - T_C) / T_C$ – приведена температура, а Γ – деяка константа, різна для різних речовин.

Рідині є властивою й об'ємна міцність, яку можна як спостерігати, так і вимірювати, створивши розтягнутий стан речовини (див. рис. 5.17).

За певних умов у рідин спостерігаються деякі характерні для твердих тіл властивості. При високих частотах дії зовнішньої сили у рідин проявляються *тангенціальні пружність, твердість, міцність і крихкість*. Ще півстоліття тому *Корнфельд* поставив досліди, ідею яких можна зрозуміти з рис. 7.5. На вал електродвигуна насаджують стрижень, який ударає по струменю рідини, що витікає з посудини. При малих обертах стрижня спостерігається ламінарне проходження стержня через струмінь. Збільшення швидкості

обертання стрижня спочатку приводить до турбулентного розбризкування рідини. Подальше значне збільшення числа обертів приводить до різних ефектів залежно від сили удару. При малій силі удару f струмінь рідини поводить себе як тверде пружне тіло: стрижень відскакує від струменя. При збільшенні f і при тому ж самому часі τ спостерігається крихке руйнування струменя. Він розбивається на «шматки», як скляна палиця. Звичайно, для спостереження цих явищ потрібно застосувати швидкісну кінозйомку або інший аналогічний прийом.

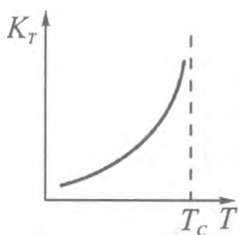


Рис. 7.4. Температурна залежність ізотермічної стисливості K_T рідини в ортобаричних умовах

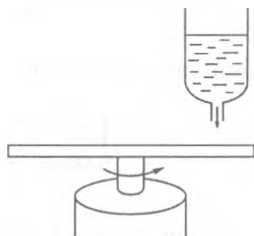


Рис. 7.5. Схема досліду для спостереження впливу частоти зовнішньої сили на механічні властивості рідин

Із *калоричних властивостей рідин*, як і у випадку кристалів, ми розглянемо лише теплоємність. За умов, далеких від критичних, у рідин, як і у кристалів, для теплоємності має місце нерівність $C_p \geq C_v$ за рахунок того, що коефіцієнт теплового розширення $\alpha_p \approx 0$. Загальне для будь-яких текучих ізотропних середовищ співвідношення між C_p і C_v легко знайти термодинамічним шляхом. Виходячи з того, що ентропія є функцією стану системи, можемо записати:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{і} \quad \delta Q = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV,$$

звідки

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \\ &= C_v + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (7.10)$$

Похідну $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ можна замінити, використавши відповідну формулу Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Тоді:

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (7.11)$$

Вже на цьому етапі видно, що оскільки звичайно $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v > 0$ і $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$, то $C_p > C_v$. Але можна піти далі і на основі виразу:

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

розглядаючи процес $P = \text{const}$, одержати:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Підставивши останній вираз для $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ в формулу (7.11), одержимо:

$$C_p = C_v + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = C_v + T \frac{V \alpha_p^2}{K_T}.$$

Для питомих теплоємностей відповідно маємо:

$$c_p = c_v + T \frac{\alpha_f^2}{\rho K_T}. \quad (7.12)$$

З останньої формули, куди входить коефіцієнт теплового розширення α_p в квадраті, безпосередньо видно, що завжди $c_p > c_v$, незалежно від знаку α_p .

Теплоємності c_p і c_v рідини залежать від тиску і температури. На рисунках 7.6а і 7.6б наведено об'ємні діаграми ходу цих величин¹.

Теплоємність c_p при наближенні до критичної точки прямує до нескінченності за таким же законом, як і ізотермічна стисливість. За останніми даними і c_v при наближенні до критичного стану також нескінченно зростає (що не відображено на рис. 7.6а). Ця особливість є обумовленою появою величезних флуктуацій екстенсивних величин (зокрема, густини).

¹ Ці рисунки запозичені нами з книжки: Кубо Р. Хімічна термодинаміка. — М.: Мир, 1970. — 304 с.

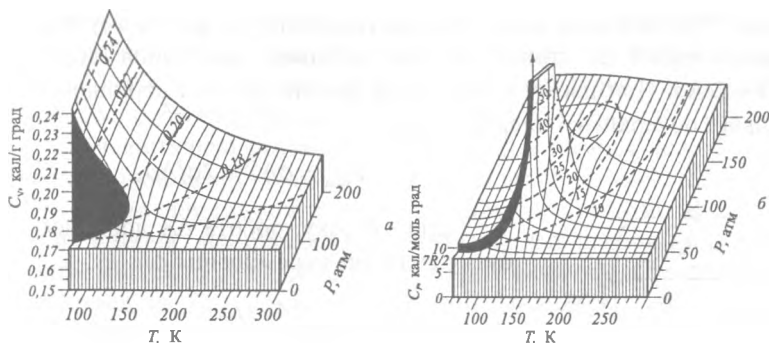


Рис. 7.6. Тривимірні діаграми, які ілюструють залежність ізохорної теплоємності C_V (а) і ізобарної теплоємності C_P (б) для повітря від тиску P і температури T

§ 2. Поверхневий натяг рідин

Границя поділу будь-яких різнорідних середовищ є місцем зосередження енергії взаємодії контактуючих тіл. Із цих загальних міркувань є зрозумілим, що в принципі не грає істотної ролі, які агрегатні стани речовини контактують, але наявність енергії взаємодії контактуючих тіл особливо яскраво проявляється, коли хоч би одне з них є текучим, а ще краще, коли обидва є текучими тілами. Саме тому поверхневі явища і почали вивчатись спочатку на границях поділу між рідинами і газами.

Так як взаємодія середовищ, як правило, здійснюється за рахунок міжчастинкової взаємодії часточок, що належать різним тілам, а ці сили, як і будь-які сили взаємодії між нейтральними часточками, проявляються на дуже малих відстанях, то практично взаємодія середовищ якби є зосередженою на самій поверхні, що їх розділяє. Густина цієї енергії, тобто енергія взаємодії середовищ, віднесена до одиниці площі, називається *поверхневим натягом*. Звичайно, йдеться про *вільну поверхневу енергію* Гельмгольца $F_{\text{пов}}$, тому за визначенням

$$\sigma = \frac{F_{\text{пов}}}{S}. \quad (7.13)$$

Прояв поверхневого натягу найяскравіше демонструється за допомогою дослідів з *тонкими плівками*. Тонку плівку зручно одержувати із рідин з відносно високою в'язкістю і порівняно високим поверхневим натягом. На практиці їх можна створити із водного розчину мила.

При наявності жорсткого прямокутного каркаса з однією рухомою стороною довжиною l тонка плівка намагається зменшити площу своєї поверхні і переміщує рухому сторону каркаса на Δa

(рис. 7.7). Оскільки плівка має дві поверхні, то при такому переміщенні однієї зі сторін каркасу загальне зменшення дорівнює $\Delta S = 2l\Delta a$. При цьому виконується робота ΔA , яка дорівнює зміні вільної поверхневої енергії $\Delta F_{\text{пов}}$:

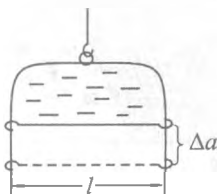


Рис. 7.7. Демонстраційний дослід з тонкою плівкою, натягнутою на жорсткий каркас, одна сторона якого може переміщуватись

$$\Delta A = \Delta F_{\text{пов}} = \sigma \Delta S = 2\sigma l \Delta a. \quad (7.14)$$

З іншого боку, робота ΔA дорівнює добутку сили f на переміщення Δa :

$$\Delta A = f \Delta a.$$

Порівняння обох виразів для роботи дає:

$$f = 2\sigma l. \quad (7.15)$$

Отже, можна записати два вирази для коефіцієнта поверхневого натягу σ :

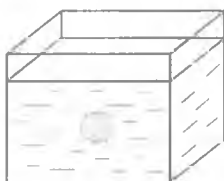


Рис. 7.8. Дослід Плато

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S} \quad \text{та} \quad \sigma = \frac{f/2}{l}, \quad (7.16)$$

де $f/2$ – сила, що діє з одного боку плівки, і дати два визначення для коефіцієнта поверхневого натягу σ .

Коефіцієнт поверхневого натягу σ чисельно дорівнює роботі, яку необхідно виконати для збільшення поверхні рідини на одиницю площі.

Коефіцієнт поверхневого натягу чисельно дорівнює силі, що діє на одиницю довжини лінії, яка є межею поверхні рідини, перпендикулярно до цієї межі і по дотичній до поверхні рідини.

З формул (7.16) випливають визначення одиниці виміру коефіцієнта поверхневого натягу і його розмірність. У системі СІ величину поверхневого натягу σ вимірюють в одиницях Дж/м², а в системі СГС – дин/см.

Тенденцію систем до зменшення поверхонь при заданій температурі і заданому об'ємі можна продемонструвати ще дослідом з тонкими плівками, а для макрооб'єму рідини – за допомогою досліду Плато (рис. 7.8). Справа в тому, що в земних умовах дія поверхневих сил, як правило, в значній мірі маскується дією сил ваги. Якщо силу ваги скомпенсувати, наприклад, силою Архімеда, помістивши краплину однієї рідини в іншу рідину такої ж самої густини, то за умови їх взаємної нерозчинності краплина набуває сферичної форми. Дослід Плато можна здійснити з краплиною аніліну, вміщеною у водний розчин солі відповідної концентрації.

Величина коефіцієнта поверхневого натягу σ залежить від властивостей конкретних контактуючих середовищ і зовнішніх умов. Вплив контактуючих середовищ наочно демонструється за допомогою досліду, який одержав назву «контактний рух».

У горизонтально розташовану кювету наливають водний розчин азотної кислоти і потім на дно кювети вміщують декілька краплин ртуті. На початку між ртуттю і азотною кислотою відбувається хімічна реакція, яка швидко припиняється, залишаючи майже незмінною кількість ртуті. Далі також на дно кювети кладуть кристалики хромпіку. При розчиненні хромпіку в водному розчині азотної кислоти утворюється рідина, на границі якої із ртуттю поверхневий натяг значно менший, ніж на границі ртуті і водного розчину азотної кислоти. Краплина ртуті, намагаючись збільшити площу контакту з потрійним розчином і зменшити свою поверхню з водним розчином кислоти, переміщується в той бік, де за рахунок дифузії до неї підійшли молекули хромпіку.

У зв'язку з тим, що величина σ обумовлюється властивостями обох контактуючих середовищ, поверхневий натяг не може виступати характеристикою якоїсь однієї речовини в певному агрегатному стані. Але, якщо домовитись вимірювати коефіцієнт поверхневого натягу σ на поверхні поділу рідини (або твердого тіла) та її насиченої пари, то значення поверхневого натягу можна приписувати тільки даній речовині при заданих зовнішніх умовах. Таким чином, визначений коефіцієнт поверхневого натягу σ строго характеризує *двофазний стан*, який для однокомпонентних систем може існувати в будь-якій точці кривої фазової рівноваги (рис. 1). Отже, слід чекати, що величина коефіцієнта поверхневого натягу σ для даної рідини, яка знаходиться в співіснуванні зі своєю насиченою парою, залежить тільки від температури T . Є дві емпіричні формули, якими описують цю залежність.

Одну з цих формул запропонував *Етвеш*:

$$\sigma = \frac{K}{v^{3/2}} (T_c - T - \gamma), \quad (7.17)$$

де K і γ – константи, v – питомий об'єм, а T_c – критична температура.

Формула *Етвеша* має певні недоліки. Так, вона не зовсім точно, навіть у якісному плані, передає температурну залежність поверхневого натягу при підході до критичної температури, де коефіцієнт поверхневого натягу σ прямує до нуля.

Іншу формулу запропонували *Бачинський і Сачден*:

$$\sigma = B(\rho_p - \rho_r)^4 \quad \sigma = B(\rho_p - \rho_r)^4, \quad (7.18)$$

де $B = \text{const}$, ρ_p і ρ_r – густини рідини і газу.

Ця формула передає температурну залежність поверхневого натягу на границі поділу рідина-пара не безпосередньо, а через зміну з температурою густин співіснуючих рідини і пари. Вона якісно правильно відображає хід коефіцієнта поверхневого натягу σ при наближенні температури T до критичного її значення T_c .

На закінчення зазначимо, що хоч поверхневий натяг є характеристикою контакту двох середовищ, прийнято поверхневу енергію приписувати меншій за розмірами фазі. Здебільшого такою фазою є якийсь конденсований стан речовини.

§ 3. Додатковий тиск, що обумовлений викривленою поверхнею

Наявність поверхневої енергії і її зростання при збільшенні площі поверхні приводить до того, що поверхня якісно схожа на розтягнену гумову плівку. Викривлення такої «плівки» зумовлює появу додаткового тиску під нею. Обчислення додаткового тиску, який породжується кривизною поверхні, можна провести різними шляхами – термодинамічним чи суто механічним. Ми використаємо останній шлях.

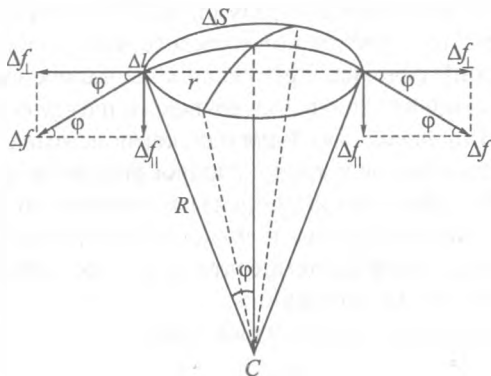


Рис. 7.9. Схема для обчислення додаткового тиску під сферичною поверхнею рідини

Для спрощення будемо вважати, що розглядувана поверхня є сферичною з радіусом кривини R (рис. 7.9). Виділимо на цій поверхні сферичний сегмент із радіусом r . На кожний елементарний відрізок Δl цього сегмента перпендикулярно до нього і по дотичній до сферичної поверхні діє сила поверхневого натягу $\Delta f = \sigma \Delta l$. Розкладемо цю силу на $\Delta f_{\perp}$, яка є перпендикулярною до радіуса кривини R , проведеного в центр вирізаного сферичного сегмента, і на $\Delta f_{\parallel}$, що є паралельною цьому ж радіусу кривини. Із рис. 7.9 видно, що

$$\frac{\Delta f_{\parallel}}{\Delta f} = \frac{r}{R}, \quad \Delta f_{\parallel} = \frac{r}{R} \Delta f = \frac{r}{R} \sigma \Delta l. \quad (7.19)$$

Підсумовування значень $\Delta f_{\perp}$ по всьому периметру, очевидно, дасть нуль, бо кожному відрізку Δl периметра з одного боку сферичного сегмента відповідає рівний йому відрізок Δl , але розташований з протилежного боку, і отже, дві відповідні сили $\Delta f_{\perp}$ рівні за величиною і протилежні за напрямком.

Підсумовування значень $\Delta f_{\parallel}$ дає

$$F_{\parallel} = \sum \Delta f_{\parallel} = \frac{r}{R} \sigma 2\pi r = \frac{2\sigma}{R} \pi r^2.$$

Отже, віднісши цю силу до площі перерізу πr^2 і зробивши граничний перехід ($r \rightarrow 0$), ми знайдемо величину додаткового тиску ΔP , що створює сферично викривлена поверхня:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}. \quad (7.20)$$

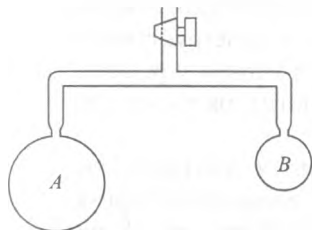


Рис. 7.10. Дослід з виявлення існування додаткового тиску, що обумовлений непласкою поверхнею. При з'єднанні трубкою двох мильних кульок менша, маючи всередині більший додатковий тиск, роздуває більшу

Ця формула є частковим випадком більш загального виразу для тиску, який створюється викривленою поверхнею довільної кривини:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (7.21)$$

У цій формулі Лапласа, яку ми наводимо без доведення, R_1 і R_2 є радіусами кривини головних перерізів викривленої поверхні.

Існування додаткового тиску під викривленою поверхнею можна продемонструвати за допомогою досліду, в якому дві мильні кульки з різними радіусами з'єднані трубкою (рис. 7.10). Оскільки у кульці меншого радіуса створюється більший додатковий тиск, то вона, роздуваючи більшу кульку, сама буде зменшуватись у розмірі. Якщо з'єднати трубкою кульки однакового радіуса, то утворюється стан нестійкої рівноваги.

§ 4. Поділ рідин за типом структурних одиниць і характером міжчастинкової взаємодії

Перейдемо до питань про внутрішню будову рідин. Перш за все зазначимо, що рідини поділяються практично на такі ж самі групи, як і тверді тіла. Велику групу складають *молекулярні рідини*, серед яких є підгрупа рідин із водневим зв'язком. До цих рідин належить переважна більшість органічних сполук у рідкому стані. Окрему групу складають *іонні і металеві розплави*, які добре

вивчено експериментально. Менш детально досліджено *атомарні рідини*, хоча відомі, наприклад, розплави алмазу чи графіту. В рідкому стані можуть знаходитись також і напівпровідникові речовини. До окремих груп рідин можна віднести *розплави полімерів* та їхні розчини і *рідкі кристали*.

§ 5. Структура простих рідин

Вивчення макроскопічних властивостей рідин не привело до якої-небудь раціональної гіпотези про їхню структуру. За часів відкриття рівняння *Ван-дер-Ваальса* і у перші два-три десятиліття років двадцятого століття панувала думка, що рідини тільки кількісно відрізняються від газів і що якісних відмін між ними немає. Тому вважалося, що рідини – це такі ж безструктурні середовища, як і гази, тобто що всі положення часточок у рідині є абсолютно рівномірними. Як виявилось потім, ця точка зору була хибною.

Ситуація різко змінилась після відкриття рентгенівських променів і перших дуже вдалих дослідів з одержання дифракційної картини при проходженні цих променів через кристал. На рис. 7.11 зображено типову рентгенограму, одержану за допомогою *методу Дебая–Шерера* полікристала. На рисунку видно чіткі дифракційні лінії – дифракційні кільця, за діаметром яких можна з великою точністю визначити параметри кристалічної ґратки.



Рис. 7.11. Схематичне зображення рентгенограми полікристала (дебаєграма)



Рис. 7.12. Схематичне зображення частини рентгенограми рідини

Близькість значень густин твердого тіла і рідини біля лінії плавлення навела на думку пропустити рентгенівське проміння через рідину. В перших же дослідях було встановлено, що на рентгенограмах, одержаних від рідини, хоч і немає чітких дифракційних кілець, але спостерігаються одне або декілька розмитих кілець («галів»), яких немає при розсіянні рентгенівського проміння розрідженими газами (рис. 7.12). Пройшло чимало років, поки вчені зуміли розробити математичний апарат для розшифрування рентгенограм рідини, і тоді сформувалися відповідні уявлення про структуру рідин – взаємне розташування структурних одиниць усередині рідини.

Щоб легше зрозуміти, як сучасна фізика описує і трактує структуру рідин, краще всього починати з порівняння цієї структури зі структурою кристала. Ми свого часу звертали увагу на те, що структуру кристала можна описувати не тільки задаючи тип ґратки

Браве та базис, а і за допомогою набору пар цифр, які дають інформацію про те, скільки часточок в ідеальній кристалічній ґратці розташовується на тій чи іншій віддалі від даної часточки, вибраної за початок сферичної системи координат (див. § 3 розділу шостого). Графічне зображення цієї інформації для простої ґратки, що

відтворена на рис. 7.13а є, звичайно, абстракцією, яка більш-менш точно передає структуру простого кристала при абсолютному нулі температур.

Строго кажучи, навіть при температурі, яка точно дорівнює $T = 0K$ (а тим більше при $T > 0K$, коли додаються ще й теплові коливання), в кристалі існують нульові коливання, і на точно заданій віддалі в даний момент часу може не виявитись жодної часточки. Тому є доцільним за аналогією із введенням функції розподілу молекул газу за швидкостями ввести функцію розподілу $f(r)$ часточок кристала за координатою r , яка являє собою густину імовірності знаходження другої часточки на заданій відстані від першої. У випадку ідеального кристала це буде набір нескінченно вузьких і нескінченно високих максимумів, площі під якими мають дорівнювати раніше введеним координатним числам z_i .

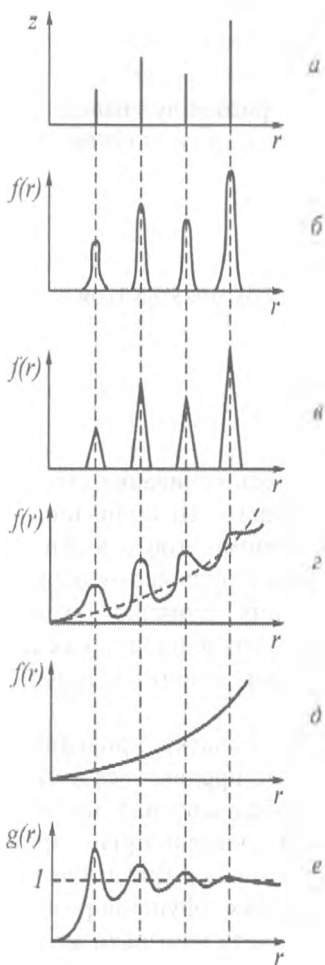
Таку функцію розподілу можна записати за допомогою функції Дірака, яка визначається таким чином:

$$\delta(x) = \begin{cases} = 0 & x \neq 0 \\ = \infty & x = 0 \end{cases}, \quad (7.22a)$$

але нескінченне її значення в точці $x = 0$ обмежується такою умовою:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (7.22б)$$

Рис. 7.13. Серія графіків функції радіального розподілу $f(r)$: а – ідеальний кристал; б – реальна ситуація при $T = 0$; в – серія рівновіддалених трикутників, що відображають структуру «гармонічного кристалу»; г – структура рідини після плавлення кристалу; д – параболічна крива, що відповідає безструктурному ідеальному газу; е – функція частинкової густини $g(r)$



Використовуючи функцію Дірака, можемо записати функцію розподілу для ідеального кристала у вигляді:

$$f(r) = A(r_i) \delta(r_i - r), \quad (7.23a)$$

$$A(r_i) = \begin{cases} z_1 & \text{при } z = z_1, \\ z_2 & \text{при } z = z_2, \\ z_3 & \text{при } z = z_3. \end{cases} \quad (7.23b)$$

Умовне зображення такої функції розподілу наведено на рис. 7.13б. Зміст функції розподілу полягає в тому, що інтеграл

$$\int_{r_k}^{\eta} f(r) dr = \Delta z$$

дає число часточок, які в середньому за часом знаходяться в кульовому шарі, об'єм якого дорівнює:

$$\Delta V = 4\pi \left(\frac{r_l + r_k}{2} \right)^2 (r_l - r_k).$$

У реальному кристалі при $T > 0$ існують коливання структурних одиниць відносно положення рівноваги. Ці коливання при низьких температурах є майже гармонічними, тобто відхилення від положення рівноваги кожної часточки в будь-якому напрямку є рівномірними. Прийнято відповідну функцію розподілу зображати набором рівнобедрених трикутників, площі яких знову ж таки мають чисельні значення, що дорівнюють відповідним координатним числам.

Подальше підвищення температури спочатку приводить до збільшення амплітуди коливань і починає проявлятися *ангармонізм*; трикутники перестають бути рівнобедреними. Коли ж температура стає близькою до температури плавлення різко зростає кількість точкових дефектів – вакантних місць у ґратці і атомів у міжвузлях. Тепер вже ні при яких значеннях r функція розподілу не дорівнює нулю. Щоправда, ця відмінність настільки мала, що її важко відобразити на наших графіках, і відповідний малюнок ми опускаємо.

З цієї точки зору процес плавлення означає катастрофічне наростання числа точкових дефектів, і відразу ж після плавлення ($T > T_{пл}$) функція розподілу рідини вже ніде не дорівнює нулю. Вона має вигляд кривої, яка осцилює відносно квадратичної параболи (рис. 7.13г). Аналіз цієї кривої ми почнемо з граничного випадку дуже високих температур. За цих умов рідина переходить у газоподібний стан, для якого є характерною повна хаотичність

структурних одиниць у просторі, тобто $n = \frac{\Delta N}{\Delta V} \neq f(x, y, z)$ і, зокрема, $n \neq f(r)$, або, іншими словами, число структурних одиниць в одиниці об'єму $n = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \text{const}$, яким би не був за величиною і де

б не був розташований розглядуваний об'єм V . Тоді для кульового шару число частинок $\Delta z = 4\pi r^2 \Delta r n$ і відповідно для газу (розрідженого) функція розподілу в такому шарі описується квадратичною залежністю:

$$f(r) = \frac{\Delta z}{\Delta r} = 4\pi r^2 n \sim r^2. \quad (7.24)$$

Відповідну функцію розподілу $f(r)$ наведено на рис. 7.13д.

Із серії малюнків (рис. 7.13(а-д)) одразу видно, що за своєю структурою рідина займає проміжне положення між кристалом і газом.

Часто замість функції $f(r)$ радіального розподілу часточок кристалу по координаті r використовують функцію $g(r)$ частинкової густини. Фактично ця функція $g(r)$ є нічим іншим, як функцією $n = n(x, y, z)$, яка у випадку рідин залежить тільки від r . Отже,

$g(r) = n(r) = \frac{f(r)}{4\pi r^2}$. Ця функція є «осцилюючою» відносно прямої $n = 1$ (рис. 7.13е), що відповідає рівномірному розподілу частинок по об'єму.

Ми розглянули дещо ідеалізовану ситуацію, коли положення максимумів при нагріванні не зміщуються по осі абсцис, включаючи і процес плавлення. В дійсності навіть у межах кристалічного стану за рахунок *ангармонізму* положення максимумів зміщуються. Крім такого плавного монотонного зміщення положень максимумів функції радіального розподілу для кристала, ця функція може змінюватись стрибкоподібно при поліморфних перетвореннях в твердому стані, якщо ці перетворення належать до так званих фазових перетворень першого роду (див. розділ восьмий). Як правило, при плавленні також відбувається зміщення максимумів та об'єднання двох близько розташованих максимумів в один. Для прикладу на рис. 7.14 наведено експериментально одержану криву радіального розподілу $f(r)$ для розплавленого натрію.

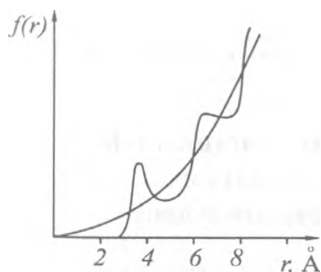


Рис. 7.14. Крива радіального розподілу $f(r)$ для розплавленого натрію

Важливо зазначити, що використання *функції радіального розподілу* $f(r)$ для рідин є єдино раціональним способом описання їхньої структури. Важливо також, що саме цей спосіб дає змогу з єдиних позицій зіставляти структуру речовини у всіх агрегатних станах. У принципі, кожній рідині властива своя функція радіального розподілу, яка видозмінюється зі зміною температури і зовнішнього тиску подібно до того, як у випадку кристалів тиск і температура можуть змінювати не тільки параметри кристалічної ґратки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), а навіть і тип елементарної комірки Браве.

Вигляд *функції радіального розподілу* для рідин свідчить про те, що при малих віддальх є досить чіткі максимуми, які відображають наявність упорядкованості у розташуванні часточок в цій області значень r . При збільшенні r відхилення реальної *функції радіального розподілу* рідини від квадратичної параболи поступово зменшуються і нарешті зовсім зникають. Така поведінка *функції радіального розподілу* свідчить про те, що в рідині на малих віддальх спостерігається близьке до кристалічного упорядкування часточок речовини (так званий ближній порядок) і відсутність дальнього порядку, тобто на великих віддальх структура рідини є так само неупорядкованою, як у розріджених газах.

Зазначимо що, подібні рентгенограми і подібну структуру мають і аморфні тіла. На рис. 7.15 показано розташування часточок у кристалічному (а) і аморфному (б) кварці.

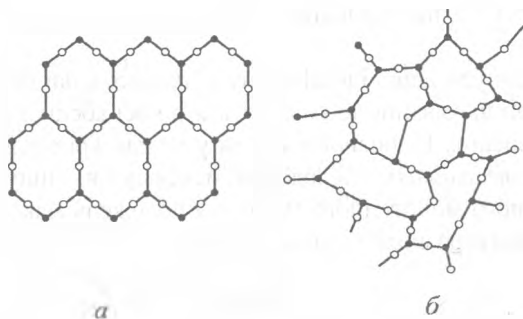


Рис. 7.15. Розміщення атомів Si (темні кружки) та O (світлі кружки) у кристалічному (а) і аморфному (б) кварці.

§ 6. Пояснення фізичних властивостей рідин на основі деяких модельних уявлень про їхню внутрішню будову

На сьогодні для простих рідин розроблено статистичну теорію рівноважних властивостей і мікроскопічну теорію ряду їх кінетичних характеристик. Розвиток цих теорій відставав і відстає від розвитку відповідних теорій для газоподібного і

твердого агрегатних станів. Це обумовлено в першу чергу проміжним положенням властивостей рідин між газом і твердим тілом (рис. 1).

Теорія газів розвивалась, починаючи з розробки мікроскопічної теорії розрідженого стану при низьких тисках, в якому реальний газ поводить себе подібно до повністю безструктурного ідеального газу.

Розвиток мікроскопічної теорії твердих тіл починався з пояснення властивостей ідеального повністю упорядкованого кристала. До такого упорядкування реальні кристали прямують при зниженні температури.

Отже, в цих двох випадках сама природа створила умови, коли газ чи, відповідно, тверде тіло поводить себе найпростішим чином. Рідина ж в усьому діапазоні змін параметрів стану поводить себе досить складно. Вона є частково упорядкованою системою, яку треба вивчати такою, як вона є. Природа, здається¹, не потурбувалась про те, щоб забезпечити існування стану рідини, який би у вище висловленому розумінні можна було б вважати «ідеальним» — найпростішим серед усіх інших станів рідини.

У встановленні певних поглядів на внутрішню будову рідини, які мали б бути покладені в основу побудови мікроскопічної теорії цього складного стану речовини, відігравали і продовжують відігравати значну роль різного роду модельні уявлення про рідкий агрегатний стан. Як вже зазначалось вище, у пору встановлення рівняння *Ван-дер-Ваальса* виникла ідея про існування тільки кількісних відмін між рідиною і газом. Але швидко ця ідея вичерпала себе. Першою раціональною гіпотезою, яка дала змогу (щоправда, тільки на якісному рівні) пояснити низку фізичних властивостей рідин, була ідея *Я. І. Френкеля* про спорідненість між рідиною і твердим тілом, принаймні, біля лінії плавлення.

Френкель, крім вже розглянутих нами вище даних про структуру рідин, використав експериментальні факти про те, що біля лінії плавлення рідина і тверде тіло мають близькі значення густин ($\rho_p \approx \rho_{тв}$) і теплоємностей при постійному об'ємі ($C_{vp} \approx C_{vтв}$).

Перший із вказаних експериментальних фактів поряд з рентгенографічними даними свідчив про те, що в середньому міжчастинкові віддалі змінюються при процесі плавлення, хоча змінюються всього на декілька процентів, а отже, і величина міжчастинкових сил змінюється неістотно. Другий експериментальний факт, на думку *Френкеля*, відображає те, що в рідинах поблизу лінії плавлення тип теплового руху структурних одиниць повинен бути подібним до

¹ Існує думка, що за аналогією з твердим тілом та газоподібним станом «відправною точкою» для вивчення рідин може слугувати критичний її стан.

руху, який має місце в кристалах, тобто в основному він повинен зводитись до коливань відносно тимчасових положень рівноваги. Таким чином, *Френкель*, на відміну від своїх попередників, прийшов до висновку, що рідини є більш подібними до твердих тіл, ніж до газів. Єдине непорозуміння з «*твердотільною*» моделлю рідин полягає у наявності текучості рідин. *Френкель* усунув його, припускаючи, що час τ «осілого життя» структурних одиниць в рідинах (час, поки часточка коливається біля свого фіксованого тимчасового положення рівноваги) є набагато меншим, ніж у твердих тілах. У твердих і аморфних речовинах період коливання біля положення рівноваги становить $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, а час осілого життя τ здебільшого є в 10 мільйонів разів більшим:

$$\tau = (10^6 \div 10^7) \tau_0 = (10^{-5} \div 10^{-6}) \text{ с.}$$

Френкель постулював, що в рідинах час осілого життя становить сто періодів коливань ($\tau \approx 100 \tau_0$), і крім того, τ залежить від температури за законом:

$$\tau \sim e^{\frac{U^*}{kT}},$$

де U^* – енергія активації, k – стала *Больцмана*, T – абсолютна температура. Це дало змогу йому пояснити, як явище текучості, так і його температурну залежність, а також дати трактування явищам *тангенціальної пружності, крихкості і міцності*.

Явище текучості *Френкель* пояснив так: при прикладанні до рідини дотичної сили в момент перескоку часточки з одного місця осілого життя в інше ймовірність її переміщення в бік дії зовнішньої сили буде більшою, і рідина почне текти. Зменшення в'язкості рідини з температурою за формулою (7.2) пояснювалось температурною залежністю часу осілого життя:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U^*}{kT}}.$$

У такий же спосіб *Френкель* пояснював збільшення коефіцієнта дифузії в рідинах, тобто за *Френкелем* для коефіцієнта дифузії має місце експоненціальна залежність від температури $\left(D \sim \frac{1}{\eta} \sim e^{\frac{U^*}{kT}} \right)$,

а не степенева ($D = T^n$), як пропонують деякі інші автори.

Ідея про існування часу осілого життя τ дала можливість *Френкелю* трактувати досліди *Коренфельда* із тангенціальної пружності, крихкості і міцності, як такі, при яких час дії зовнішньої сили був меншим за час осілого життя, і отже, при такому співвідношенні $\Delta t < \tau$ рідина мусить поводити себе як тверде тіло.

Припущення, що час осілого життя дорівнює $\tau \approx 100\tau_0$, дало можливість Френкелю стверджувати, що протягом переважної більшості часу ($\approx 99\%$) молекули здійснюють коливання навколо положення рівноваги, і тому теплоємність рідин є близькою до теплоємності твердих тіл. На такому ж якісному рівні пояснювалась і теплопровідність рідин квазіфононним механізмом.

Близькістю рідин до кристалів пояснювали також малу стисливість рідин. Інші рівноважні властивості, зокрема рівняння стану рідин, їх теплове розширення і т. д., модель Френкеля пояснювала досить штучно. В останні роки набула поширення так звана модель твердих сфер, в якій немає місця активаційним механізмам в'язкості і дифузії у рідинах.

Вже після створення моделі Френкеля в іншому розділі фізики, а саме у фізиці фазових перетворень, виникла зовсім інша модель рідини – модель ґратчастого газу, яка, незважаючи на свою абстрактність, виявилась здатною пояснити деякі рівноважні властивості рідин. Ми розглянемо дуже спрощений варіант цієї моделі, запропонований Ю. І. Шиманським.

У моделі ґратчастого газу постулюється, що і в рідині, і навіть в газі існує ґратка – щось схоже на кристалічну ґратку в тому розумінні, що часточки з масою m можуть знаходитись тільки у вузлах цієї ґратки. Проблема походження цієї ґратки навіть не обговорюється, і її наявність просто припускається. Тепловий рух структурних одиниць в цій моделі зводиться виключно до переміщень їх по вузлах такої ґратки, які частково можуть бути і незаповненими. Вважається, що в рідині заповнених вузлів є більше половини, а в газі, навпаки, – менше половини. На основі цієї моделі ми розглянемо лише одне конкретне питання – поведінку густин співіснуючих рідини і газу при зміні температури.

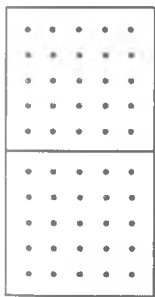


Рис. 7.16. Схематичне зображення об'єму з «ґраткою», наполовину заповненою рідиною, яке використовується у найпростіших обчисленнях моделі ґратчастого газу

Нехай для простоти об'єм, в якому припускається існування такої ґратки, є наполовину заповненим рідиною (рис. 7.16), тобто рівно половина вузлів ґратки належить рідині, а друга половина – газу тієї ж речовини, маса молекули якої дорівнює m . Також спочатку будемо припускати, що теплове розширення параметра ґратки є відсутнім і що при зміні температури ме́ніск (границя поділу між рідиною і газом) не зміщується. Тоді температурна залежність густин співіснуючих рідини ρ_p і газу ρ_r , які можна представити, як

$$\rho_p = n_p m, \quad (7.25a)$$

$$\rho_r = n_r m \quad (7.256)$$

буде обумовлюватись зміною з температурою числа заповнених вузлів в одиниці об'єму рідини n_p і газу n_r . Зазначимо, що наші міркування можна узагальнити і на той випадок, коли об'єми рідини і газу не є рівними між собою, але ми цей більш складний випадок розглядати не будемо. Очевидно, що при зниженні температури ($T \rightarrow 0$) густина насиченої пари $\rho_r \rightarrow 0$ і $n_r \rightarrow 0$ за рахунок того, що «газові часточки» займають вакансії у «гратці рідини». При досягненні абсолютного нуля ми, таким чином, одержимо фактично ідеальний кристал.

Тепер врахуємо те, що в дійсності підвищення температури приводить до збільшення параметра кристалічної ґратки, тобто до зменшення густини ρ такого ідеального кристала. Цю температурну залежність густини кристалу можна представити у вигляді:

$$\rho = m(n_p + n_r) = a - bt, \quad (7.26a)$$

$$\rho_p + \rho_r = a - bt, \quad (7.26b)$$

де a і b – деякі сталі, а t – температура.

Для того, щоб знайти хоча б одну з констант рівняння (7.26b), скористаємося тим беззаперечним фактом, що при температурі, рівній критичному значенню ($t = t_c$) буде виконуватись рівність $\rho_p = \rho_r$. Отже, $2\rho_c = a - bt_c$, звідки $a = 2\rho_c + bt_c$. Підставивши a в рівняння (7.26b), одержимо

$$\rho_p + \rho_r = 2\rho_c + b(t_c - t),$$

або

$$\frac{\rho_p + \rho_r}{2} = \rho_c + \frac{b}{2}(t_c - t). \quad (7.27)$$

Таким чином, на основі моделі ґратчастого газу ми теоретично одержали рівняння *Кальєте–Матіасса*, яке було раніше встановлене емпіричним шляхом (див. формулу 7.5).

Модель ґратчастого газу дає змогу встановити не тільки властивості співіснуючих рідини і газу. На її основі можна обчислити статистичний інтеграл і далі знайти всі рівноважні властивості таких модельних рідини і газу. Як видно з попереднього розгляду, ця модель тісно пов'язує властивості рідини і газу з особливостями поведінки речовини у критичному стані.

На закінчення зазначимо, що і *модель Френкеля*, і *модель ґратчастого газу* є абстракціями, здатними пояснити тільки частину фізичних властивостей реальних рідин. Кожна з них має свої недоліки. Модель ґратчастого газу не може пояснити кінетичні властивості, та й модель *Френкеля* за останніми даними пояснює їх лише на якісному рівні.

Методами розсіяння повільних нейтронів встановлено, що в реальних рідинах під час осілого життя центри коливань – точки рівноваги (або вузли ґратки) – монотонно зміщуються завдяки колективному гідродинамічному руху оточення кожної окремої молекули. Це так звана *модель Булавіна–Оскотського*. Співвідношення між індивідуальним стрибкоподібним френкелівським рухом і колективним зміщенням у різних рідин може бути різним. Математичний апарат сучасної теорії і рівноважних, і кінетичних властивостей є досить складним, і тому його в загальних курсах фізики не розглядають.

§ 7. Явища на границі поділу різних середовищ

Вище нами було розглянуто питання про явища на границі рідина-пара. Тепер зосередимо свою увагу в основному на випадках границь, де контактує тверде тіло з рідиною, рідина з рідиною і три агрегатних стани разом.

Почнемо з розгляду границі поділу *тверде тіло-рідина*. Тут є можливими два різні випадки взаємодії:

а) коли сили взаємодії між часточками рідини є більшими, ніж сили взаємодії часточок рідини і твердого тіла ($f_{p-p} > f_{p-тв}$),

б) навпаки, коли взаємодія між часточками рідини і твердого тіла перевищує величина взаємодії між часточками всередині рідини ($f_{p-п} < f_{p-тв}$).

В першому випадку ми маємо справу з незмочуванням, а в другому випадку – зі змочуванням рідиною твердого тіла. Але якісно ефекти змочування чи незмочування не проявляються явно без присутності третього, обов'язково також текучого, середовища, яким, звичайно, є газова фаза.

Феноменологічною характеристикою змочування є так званий *кут змочування*, або *крайовий кут* θ . Він утворюється дотичною до поверхні рідини біля її границі з твердим тілом. Кут θ відраховують від дотичної у бік рідини. Коли цей кут знаходиться в межах

$\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi$, то це вказує на незмочування. При $\theta = \pi$ говорять про повне незмочування рідиною даної твердої поверхні. Відповідні малюнки наведено на рис. 7.17(а, в), де показано незмочування вертикальної твердої стінки і форму краплини рідини на твердій поверхні при неповному незмочуванні. На рис. 7.17(б, г) наведено аналогічні малюнки, які відповідають неповному змочуванню, тобто коли

$\frac{\pi}{2} > \theta > 0$. Про повне змочування йдеться тоді, коли $\theta = 0$.

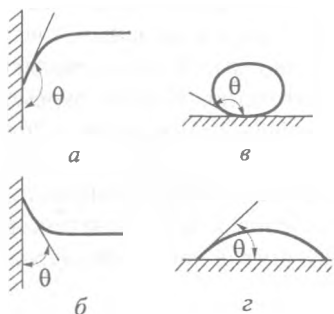


Рис. 7.17. Ілюстрація різних випадків у місці контакту трьох середовищ: твердого тіла, рідини і газу. Малюнки (а) і (б) відображають форму меніску рідини біля вертикальної твердої стінки (а – при незмочуванні, б – при змочуванні). Аналогічно малюнки (в) і (г) відображають форму краплини рідини на гладкій горизонтальній поверхні відповідно при незмочуванні (в) і змочуванні (г)

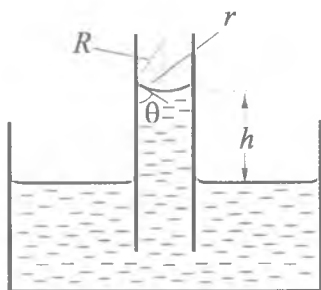


Рис. 7.18. Схематичне зображення капілярного підняття рідини у вузькій циліндричній трубці

Явище змочування разом з наявністю поверхневого натягу обумовлюють так звані *капілярні явища*, зокрема підняття або опускання рівня рідини в капілярі (трубці малого діаметра) відносно рівня рідини поза його межами в широкій посудині (рис. 7.18). Якщо рідина змочує стінки капіляра і кут змочування

$0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, то вона буде підніматися в капілярі. Якщо ж рідина не змочує стінки капіляра і $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$, то вона буде опускатися в капілярі. Висота підняття рідини в циліндричному капілярі радіуса r у випадку змочування може бути обчисленою, виходячи із положення про рівність додаткового у випадку змочування від'ємного тиску під сферичною поверхнею, що дорівнює

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta$$

та гідростатичного тиску, що дорівнює різниці тиску піднятої у капілярі рідини, і тиску її парів, які знаходяться над рідиною:

$$\Delta P = (\rho_p - \rho_r)gh.$$

Прирівнюючи праві частини записаних виразів, ми одержуємо *формулу Жюрена*:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r(\rho_p - \rho_r)g},$$

яка при врахуванні того, що $\rho_r \ll \rho_p$, набирає простішого вигляду:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho_p g}. \quad (7.28)$$

Із формули (7.28) бачимо, що при заданих σ , θ , ρ_p висота підняття рідини в капілярі h є обернено пропорційною його радіусу r .

Аналогічна формула може бути одержаною для висоти капілярного підняття рідини у просторі між близько розташованими (на віддалі l одна від другої) паралельними пластинками (рис. 7.19):

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{l(\rho_p - \rho_r)g}. \quad (7.29)$$

Можна розрахувати і більш складні випадки. Наприклад, можна обчислити форму лінії границі поділу рідина-тверде тіло-газ, коли пластинки розташовані під кутом одна до другої (рис. 7.20).

Тепер розглянемо контакт *рідина-рідина-газ*. Очевидно, для реалізації такої ситуації потрібно взяти рідини, які не розчиняються одна в одній. Наприклад, подібне явище трапляється, коли краплина масла плаває на поверхні води (рис. 7.21). Очевидно, що рівновага мусить встановитися при рівності геометричної суми трьох сил поверхневого натягу $\vec{f}_{12} + \vec{f}_{13} + \vec{f}_{23} = 0$ ¹. Розтікання рідини «2» по поверхні рідини «1», очевидно, буде відбуватися тоді, коли $|\vec{f}_{13}| > |\vec{f}_{12} + \vec{f}_{23}|$, а повне розтікання буде мати місце при $|\vec{f}_{13}| > |\vec{f}_{12}| + |\vec{f}_{23}|$. Таке розтікання при заданих температурі і величині площі поверхні може привести або до того, що молекули другої рідини, розірвавши зв'язки одна з одною, розійдуться по поверхні першої рідини, або такий розрив не відбудеться, і принаймні частина молекул другої рідини утворить плями на поверхні першої. Ці плями будуть мати мономолекулярну товщину.

Як відомо, речовини, які утримуються тільки на поверхні іншої речовини, мають назву *адсорбовані*. Їх ще називають

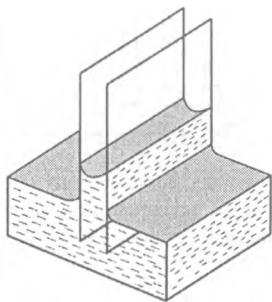


Рис. 7.19. Капілярне підняття рідини між двома вертикальними пластинками

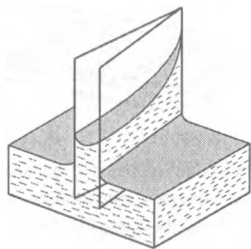


Рис. 7.20. Капілярні явища у клиноподібному зазорі між двома пластинками

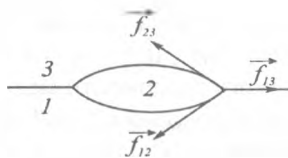


Рис. 7.21. Рівноважна форма краплини рідини (2) на поверхні більш важкої рідини (1), коли вони не змішуються (не розчиняються одна в одній)

¹ Гіббс вважав, що при непрямолінійній границі поділу трьох середовищ мусить з'являтися ще одна сила, яка пов'язана саме з кривизною цієї лінії – так званим лінійним натягом. Але це питання і на сьогодні залишається не вирішеним. Мабуть, якщо така сила дійсно й існує, то вона мала і не відіграє істотної ролі.

поверхнево-активними речовинами (ПАР) завдяки тому, що, вкриваючи поверхню першої рідини, вони зменшують поверхневий натяг на границі рідина-газова фаза.

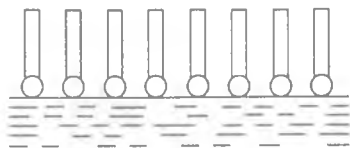


Рис. 7.22. Розташування порівняно довгих адсорбованих молекул на поверхні рідини (зокрема, на поверхні води)

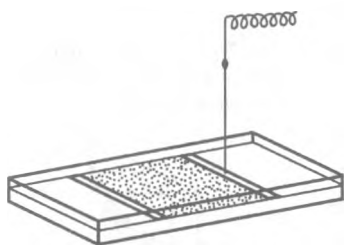


Рис. 7.23. Досліди Ленгмюра по вивченню властивостей адсорбованих шарів (поверхневоактивних речовин) на поверхні води

знаходяться дві легенькі планочки, які обмежують деяку площу поверхні. Одну з цих планок можна легко переміщувати і утримувати в заданому положенні. Друга планочка з'єднується коромислом із пружинними терезами. Це дає змогу вимірювати різницю сил, які діють на неї з різних боків. Таким чином, Ленгмюр мав змогу вимірювати силу або двомірний тиск P^* – силу, віднесену до одиниці довжини F/l , яка діє на бічні сторони по периметру площі, обмеженої з двох боків стінками кювети, а з двох інших – рухомими планочками. Поки по обидва боки рухомої (зв'язаної з пружинними терезами) планки була чиста поверхня води, наявність двомірного тиску не фіксувалась. Після нанесення між планочками поверхнево-активної речовини відмічалась поява двомірного тиску. Ленгмюр мав можливість зняти ізотермічні залежності значення двомірного тиску від величини площі поверхні між рухомими планками при кожній заданій кількості нанесеної поверхнево-активної речовини. Виявилось, що при малих поверхневих концентраціях N/S нанесеної поверхнево-активної речовини спостерігався практично гіперболічний взаємозв'язок $\frac{F}{l} S \approx \text{const}$. Тобто, коли моле-

Відносно води поверхнево активними речовинами, звичайно, є такі, молекули яких мають на своїх кінцях активну групу, наприклад, групу OH , як у спиртів, або групу COOH , як у жирних кислот. Такі молекули, як правило, мають, крім активної (гідрофільної) групи, досить довгий більш-менш пасивний (частіше гідрофобний) «хвіст». Тому поверхнево-активні молекули здебільшого розташовуються майже перпендикулярно до поверхні води (рис. 7.22). Ленгмюр поставив низку дослідів із поверхнево-активними речовинами за допомогою приладу, який у науковій літературі одержав назву «корито Ленгмюра» (рис. 7.23). Він складається з плоскої кювети, в яку наливається основна рідина, здебільшого вода. На поверхні цієї рідини

кули ПАР (поверхнево-активної речовини), знаходячись на поверхні іншої рідини, розташовуються далеко одна від одної, вони створюють двовимірний аналог ідеального газу, і для одного моля поверхнево активної речовини маємо:

$$\frac{F}{l} S = RT, \text{ або } P^* S = RT. \quad (7.30)$$

Для таких досліджень газу існує своя «критична температура» $T_{\text{кр}}^*$. При $T < T_{\text{кр}}^*$ має місце двовимірна конденсація. При зменшенні площі поверхні молекули ПАР починають утворювати плями – двовимірний конденсат. На відповідних ізотермах можна спостерігати горизонтальну поличку. Такі ізотерми непогано якісно описуються відповідним рівнянням ван-дер-ваальсівського типу, тобто співвідношенням:

$$\left(P^* + \frac{a^*}{S^2} \right) (S - b^*) = RT. \quad (7.31)$$

Як-небудь істотно стиснути «двовимірну рідину» – суцільну мономолекулярну пляму ПАР на поверхні іншої рідини, а тим більше спостерігати двовимірну кристалізацію не вдається через те, що при зменшенні S починає порушуватись мономолекулярність шару. Молекулам ПАР енергетично вигідніше почати забудовувати другий, третій і т.д. шар, ніж утворювати двовимірну кристалічну ґратку. Легко зрозуміти, дивлячись на рис. 7.21 і аналізуючи вираз (7.31), що вивчення двовимірних ізотерм дає змогу визначити b^* і тим самим оцінювати поперечні розміри довгих витягнутих молекул.

§ 8. Рідкі кристали

Кожна речовина, залежно від зовнішніх умов, тобто від значень параметрів P , V , T , може існувати в одному із трьох агрегатних станів (твердому, рідкому, газоподібному) або знаходитись у декількох співіснуючих фазах. Але деякі речовини можуть перебувати ще і в так званому рідкокристалічному стані. Він ще називається «мезофазою», або «проміжною фазою».

Рідкокристалічні стани утворюються тільки в певних інтервалах значень P , V , T і, як правило, такі мезофазні стани властиві речовинам з анізотропними (довгими, плоскими) і мало гнучкими молекулами. *Рідкий кристал* – це специфічний агрегатний стан речовини, в якому вона одночасно виявляє властивості рідини та кристала, а саме, поряд з текучістю (характерною для рідин) має в малих об'ємах анізотропію низки фізичних властивостей, харак-

терну для кристалів. Область існування рідкокристалічного стану таких речовин зображено на діаграмі стану в координатах P - T на рис. 7.24.

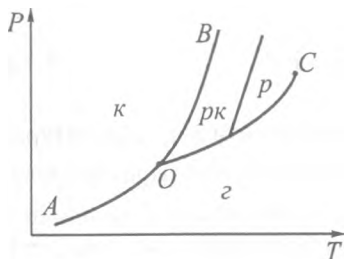


Рис. 7.24. Область існування рідкого кристалу (рк) на діаграмі стану P - T , де $к$ – область існування твердого кристалу, $р$ – область існування ізотропної рідини, $г$ – область існування газу, C – критична точка

встановив, що їй притаманне подвійне променезаломлення, яке, звичайно, спостерігається в анізотропних кристалах. Виникла думка про наявність у «мутній» фазі малих нерозплавлених часточок кристалів.

Більш детальні дослідження німецького вченого-фізика *Лемана* довели, що «мутна фаза» не є двофазною системою (тобто не містить кристалічних включень у звичайній рідині), а є новим фазовим станом речовини. Саме *Леман* дав назву «рідкий кристал» цьому фазовому стану в зв'язку з одночасним проявом властивостей рідини та кристала.

Численними дослідженнями було встановлено, що процес плавлення кристалів, які складаються із довгих молекул, супроводжується ліквідацією дальнього порядку в розташуванні центрів мас і збереженням дальнього порядку в їх орієнтації.

Після плавлення кристала (при заданому зовнішньому тиску) молекулам в деякому, як правило, невеликому інтервалі температур енергетично вигідно зберігати взаємну паралельну орієнтацію. Для характеристики орієнтаційного порядку анізотропних молекул у рідкому кристалі було введено особливий одиничний вектор $\vec{L}$, який називається директором. Напрямок директора $\vec{L}$ збігається з напрямком усередненої орієнтації довгих осей молекул.

Мезофаза таких речовин, у цілому будучи текучою рідиною, проявляє в невеликих об'ємчиках властивості кристала. Такі об'ємчики до певної міри аналогічні «зернам» або доменам, тобто являють собою сукупність хаотично орієнтованих мікроскопічних областей спонтанної анізотропії. Речовина в плані анізотропії, зок-

Рідкі кристали було відкрито в 1888 р. австрійським ученим-ботаніком *Рейнітцером*, який, вивчаючи нову синтезовану ним речовину холестерилбензоат, встановив, що кристали цієї речовини, плавлячись при температурі 145°C , утворюють мутну рідину, яка сильно розсіює світло. При подальшому нагріванні мутна рідина світлішає при температурі 179°C і починає поводити себе як звичайна рідина. Вивчаючи властивості «мутної фази» під поляризаційним мікроскопом, *Рейнітцер*

рема показника заломлення світла, виявляється істотно неоднорідною. Розсіювання світла на межі цих областей обумовлює каламутність речовини.

Якщо продовжувати підвищувати температуру такого рідкого кристала, то в результаті теплових коливань молекул при певній температурі упорядкована структура рідкого кристала зникає, і він переходить у звичайну ізотропну прозору рідину. Ця температура переходу називається точкою *просвітлення*. Точка просвітлення є верхньою температурною границею існування рідкого кристалу. При цій температурі відбувається «орієнтаційне плавлення» рідкого кристалу. В інтервалі температур між точкою плавлення і точкою просвітлення рідкий кристал є термодинамічно стійким. Температурна область існування рідкого кристала для різних речовин є різною. При переходах твердий кристал – рідкий кристал і рідкий кристал–ізотропна рідина густина речовини змінюється стрибком, і виділяється захована теплота переходу, тому ці переходи відносять до фазових переходів I роду.

Здавалося б, що таке екзотичне поєднання властивостей кристала і рідини дуже рідко трапляється. Але це не так. Рідкі кристали є досить поширеними, особливо в живій природі. Науці вже є відомими декілька тисяч органічних сполук, які утворюють рідкі кристали.

Рідкі кристали за способом їх одержання поділяють на *термотропні* і *ліотропні*.

Термотропні рідкі кристали утворюються в чистих (індивідуальних) речовинах, які складаються з анізотропних молекул, при зміні зовнішніх умов – при нагріванні твердих кристалів або охолодженні ізотропних рідин. Вони існують у певному інтервалі температур.

Ліотропні рідкі кристали утворюються при розчиненні твердих тіл із вказаними вище анізотропними молекулами у звичайних низькомолекулярних рідинах, наприклад, у воді.

І ті, і інші рідкі кристали, звичайно, мають декілька модифікацій рідкокристалічних фаз, кожній із яких на фазовій діаграмі відповідає певна область, яка залежить від речовини.

Незалежно від способу їх одержання, всі рідкі кристали поділяються на *нематичні*, *холестеричні* та *сметичні*. Ці типи рідких кристалів схематично зображено на рис. 7.25.

Нематичні рідкі кристали (нематики) мають таку структуру: довгі осі молекул орієнтовані переважно вздовж певного напрямку. В межах кожного «зерна» (або домену) має місце певний дальній порядок, але тільки в розумінні переважної орієнтації молекул. Центри ж мас видовжених молекул розміщено хаотично (ця структура є характерною для рідин – ближній порядок і відсутність

далекого порядку). Паралельна орієнтація сусідніх молекул у нематичній мезофазі пояснюється тим, що потенціальна енергія їх взаємодії має сильно виражений мінімум. Типовим нематичним кристалом є 4-метоксибензиліден-4-бутиланілін (МББА) (рис. 7.26). До складу цієї молекули входять два бензольних кільця. За формою вона схожа на стрижень. Нематична фаза цієї речовини існує в зручному для досліджень інтервалі температур 22-49 °С. В цій області температур речовина має каламутний непрозорий вигляд. У типових нематиків «зерна» (домени) мають форму витягнутих ниток (нематод), звідки і походить назва цих рідких кристалів (грецьке слово νημα означає «нитка»). Структуру нематика схематично показано на рис. 7.25а.

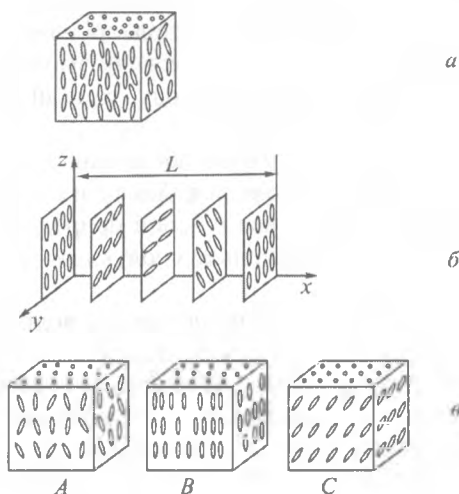


Рис. 7.25. Схематичне розташування довгастих молекул у трьох типах рідких кристалів: а – нематичних; б – холестеричних (L – просторовий період); в – смектичних (модифікації А, В, С)

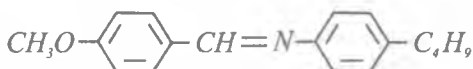


Рис. 7.26. Структурна формула молекули типового нематичного рідкого кристала 4-метоксибензиліден-4-бутиланіліну

Холестеричні рідкі кристали (холестерики) на відстанях порядку розмірів молекул нічим не відрізняються від нематичних рідких кристалів – у розміщенні їх центрів має немає дальнього порядку і довгі осі всіх молекул орієнтовані в одному напрямку. А от на великих віддальх внутрішню структуру можна уявити, як набір площин, у кожній із яких ніби реалізується структура нематичного кристала. Переважна орієнтація молекул при переході від однієї площини до іншої змінюється на певний кут так, що в межах одно-

го «зерна» може реалізуватись декілька повних обертів *вектора-директора*, який і відображає напрямок переважної орієнтації молекул у кожній площині (рис. 7.25б). Типовим представником холестериків є холестерилциннатат, структурну формулу молекули якого наведено на рис. 7.27.

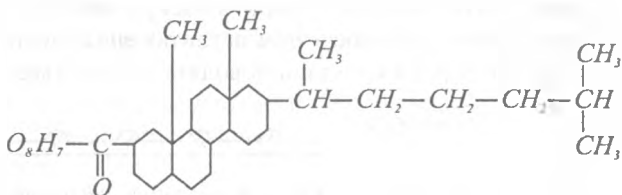


Рис. 7.27. Структурна формула молекули типового холестеричного рідкого кристала холестерилциннатату

Крок спіралі у різних сполук є різним. Якщо крок спіралі має порядок довжини хвилі видимого світла, то *періодичність структури такого однозернистого рідкого кристала* зумовлює *дифракційне розсіювання світла*, і холестеричні кристали виглядають забарвленими при освітленні їх білим світлом. Це явище називається селективним відбиванням світла і є типовим для складних ефірів холестерину. Крок спіралі, тобто періодичність структури, змінюється з температурою, а отже, змінюється і колір рідкого кристалу. Тому такі рідкі кристали використовуються як чутливі термоіндикатори. Оскільки похідні холестерину були першими представниками рідких кристалів, то від них походить назва всього типу цих кристалів.

На відміну від нематиків просторова будова молекул холестеринів є більш складною. Ці молекули не мають осей симетрії, поперечних площин і центрів симетрії (*хиральність*). Ця властивість є головною ознакою холестеричної мезофази. Для холестериків характерним є також утворення гомогенної структури, яка називається планарною. У ній молекули лежать вздовж опорного скла, а вісь спіралі до них перпендикулярна.

Смектичні рідкі кристали (смектики) мають ще більш складну структуру і трапляються в так званих *A, B, і C* типах. Вони схематично зображені на рис. 7.25в. У кожному із них у межах «зерен» можна виділити вже не площини, а цілі шари речовини, в яких має місце *нематична структура*. При переході від шару до шару *вектор-директор* може змінювати свою орієнтацію в просторі.

Типовим представником смектиків є етиловий ефір *n*-азоксибензойної кислоти, смектична мезофаза якого спостерігається в інтервалі температур 114–120 °С. Його структурну формулу зображено на рис. 7.28. Тверді кристали цього ефіру плавляться при температурі 114 °С і переходять у рідкокристалічну мезофазу смектичного типу, в якій молекули розміщені шарами. При темпе-

ратурі 120 °C рідкі кристали перетворюються на звичайну ізотропну рідину. При зниженні температури рідкокристалічні зародки випадають у формі паличок, оскільки швидкість зростання зародків в осьовому напрямку приблизно в 65 разів більша, ніж у радіальному. Сметичні рідкі кристали завдяки своїй структурі мають здатність легко текти, оскільки шари молекул можуть ковзати один відносно одного. Що стосується навантаження, перпендикулярного до цих шарів, рідкі кристали поведуть себе як тверде тіло.

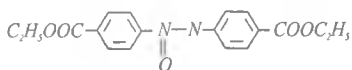


Рис. 7.28. Структурна формула молекули типового сметичного рідкого кристала – етилового ефіру *n*-азоксилбензойної кислоти



Рис. 7.29. Капсульований рідкий кристал

Останнім часом рідкі кристали широко використовуються на практиці. Для практичного використання їх часто капсулюють – виготовляють полімерну плівку з багатьма порожнинами малих розмірів, в які і вміщують рідкий кристал (рис. 7.29). Розміри порожнин підбирають такими, щоб у кожній утворювався «поодинокий монокристалік». Така плівочка з рідким холестеричним кристалом і є чутливим термоіндикатором. Нематичні рідкі кристали частіше використовуються, будучи взятими в дещо більших об'ємах, коли там утворюється багато «зерен». Положення і орієнтація границь між цими «зернами» здатні легко змінюватись під впливом незначних зовнішніх електричних полів. Таким чином, вдається істотно змінювати інтенсивність світла, розсіяного нематичним рідким кристалом за допомогою мізерних затрат електричної енергії. Цей так званий *ефект електродинамічного розсіювання світла* використовується в циферблатах електронних годинників.

Можливості рідких кристалів вичерпано ще далеко не повністю. Але істотна зміна їхніх оптичних властивостей при незначних змінах зовнішніх умов (зовнішнього електричного поля, температури т. д.) вже знайшла широке використання в рекламній справі у вигляді світлових табло тощо. Розроблено телевізори з екранами на рідких кристалах. Продовжуються широкі експериментальні і теоретичні дослідження цих цікавих станів речовини.

§ 9. Основні напрями сучасних досліджень рідин

Як і інші агрегатні стани речовини, рідини досліджуються і в суто макроскопічному, і в різних молекулярно-кінетичних аспектах. Феноменологічні дослідження рідин є важливими і для безпосереднього використання в інженерній практиці, і як

експериментальний матеріал для перевірки, уточнення і розвитку наших уявлень про внутрішню будову рідин. На початку цього розділу вже зазначалося, що рідину доводиться вивчати такою, якою вона є. Тут немає реальних фізичних можливостей для спрощення ситуації, як при вивченні газів за рахунок створення значного розрідження, або, як у випадку кристалів, за рахунок зменшення температури і досягнення гранично можливого упорядкування¹.

Які ж питання є актуальними при вивченні рідин на сьогоднішній день? Ми тільки перелічимо деякі з них, бо в цілому проблема фізики рідин є досить складною і різноплановою. Продовжується експериментальне і теоретичне дослідження рідин. Важливим є напрям дослідження калоричних властивостей рідин та їх взаємозв'язку з термічними властивостями. Ці питання є тісно пов'язаними з вирішенням проблеми про тип теплового руху структурних одиниць рідини. Для вивчення останнього широко використовуються різні сучасні оптичні методики, методи розсіяння повільних нейтронів, методи ядерного магнітного резонансу, різного роду ультразвукистичні дослідження. Окремий великий напрям – це дослідження кінетичних характеристик рідин, зокрема уточнення моделі *Булавіна–Оскотського*. Всі ці дослідження бажано проводити паралельно з вивченням структури конкретних рідин у широких межах зміни температури і зовнішнього тиску за допомогою розсіяння рентгенівських променів.

За останні десятиріччя широко досліджувались різного роду релаксаційні явища в рідинах. При цьому поєднували вимірювання поглинання ультразвукових хвиль у широких межах частот із вимірюванням поглинання гіперзвукових хвиль, які здійснюються методами спектральних досліджень розсіяного світла. Всі ці проблеми і питання значно ускладнюються при переході від досліджень чистих речовин до вивчення розчинів. Тут з'являються нові ефекти (наприклад, у багатьох розчинах спостерігається явище люмінесценції), яким присвячено багато праць.

Останнім часом велика увага приділяється особливостям поведінки рідин у малих об'ємах. Величезний розділ складають рідкі метали. Широким фронтом проводяться дослідження рідких напівпровідників, традиційних рідких кристалів і рідких кристалів, одержаних із полімерних молекул. Окремий перспективний напрям складають дослідження води і водневих розчинів у біологічних об'єктах – клітинах, мембранах і т. д.

¹ Нами висловлювалась думка, що, можливо, таким «початковим станом» для рідин можна вважати критичний стан рідина-пара. В цьому стані конкретні деталі міжмолекулярної взаємодії є неістотними, бо на перший план виходять великі флуктуації питомих величин.

До проблеми рідин можна віднести і дослідження аморфних тіл. Останнім часом велика увага приділяється вивченню аморфних металів. Метали довгий час не вдавалося переохолодити через величезну швидкість їх кристалізації. *Аморфні метали* одержують або за рахунок адсорбції з газової фази, або за рахунок дуже швидкого охолодження струменя рідкого сплаву, який потрапляє на металевий барабан, що обертається з колосальною кутовою швидкістю. Аморфні метали мають ряд унікальних характеристик. Зокрема, швидкість їх корозії є значно меншою, ніж у кристалічних металів, що відкриває широкі перспективи їх практичного використання.

Окрему групу складають питання про випаровування і кристалізацію рідин, про критичний стан рідин, які доцільніше розглянути в розділі, присвяченому фазовим перетворенням.

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

§ 1. Поняття фази

У попередніх розділах ми розглянули фізичні властивості речовин у трьох агрегатних станах: газоподібному, твердому і рідкому. В термодинамічній системі речовина може знаходитись одночасно в декількох агрегатних станах. Для характеристики стану термодинамічної системи вводять поняття *фази*.

Розглянемо термодинамічну систему, яка складається лише з однієї за своїм хімічним складом речовини. Якщо ця речовина є однорідною (або гомогенною), то говорять, що система є однофазною. Якщо ж система неоднорідна і складається із декількох різних гомогенних частин, які розділені між собою поверхнями розділу, то така система називається *гетерогенною*, і говорять, що вона складається із декількох фаз.

Наприклад, у термодинамічній системі, яка складається із речовини H_2O , одночасно може існувати і рідина, і пара, і лід. Така система є трьохфазною. Тут всі фази знаходяться в різних агрегатних станах, а саме: твердому, рідкому та газовому. Якщо видалити лід, то система стане двофазною (вона буде складатись із рідини та пари над нею). Якщо із системи видалити ще і воду, то така система стане однофазною, оскільки в ній залишиться лише газ.

Отже, *фазою називається гомогенна частина неоднорідної системи, відокремлена від інших частин системи границями розділу так, що вона може бути видаленою із системи механічним шляхом*.

У межах одного агрегатного стану залежно від зовнішніх умов речовина може також знаходитись в одній або в кількох фазах, які

істотно відрізняються за своїми властивостями (складом, будовою). Так наприклад, лід трапляється у п'яти різних модифікаціях, причому кожна кристалічна форма льоду утворює окрему фазу.

Різні фази у системі, співдотикаючись між собою, можуть знаходитись у рівновазі. Рівновага фаз має місце лише за строго визначених для цих фаз умов.

Для теплової рівноваги необхідно, щоб всі фази мали одну і ту ж температуру T . Для механічної рівноваги необхідна рівність тисків по різні боки від плоских границь поділу фаз (випадок неплоских поверхонь буде розглянуто окремо). Стан рівноваги характеризується ще тим, що маси всіх фаз системи залишаються незмінними з часом, тобто залишаються незмінними і хімічні потенціали фаз. *Хімічний потенціал* визначається як термодинамічний потенціал $\Phi = U - TS + PV$ в розрахунку на одну частинку: $\mu = \Phi/N$, де N – кількість частинок.

Для системи, що складається із двох фаз (I та II), ці умови рівноваги виглядають так:

$T_I = T_{II}$ – умова теплової рівноваги;

$P_I = P_{II}$ – умова механічної рівноваги;

$\mu_I = \mu_{II}$ (при $m_I = \text{const}$, $m_{II} = \text{const}$) – умова хімічної рівноваги.

При зміні цих умов речовина може переходити із однієї фази в іншу.

Процеси, за яких речовина переходить із однієї фази в іншу, називаються фазовими переходами.

Одним із прикладів фазового переходу є зміна агрегатного стану фази. Фазові перетворення можуть відбуватись також і всередині одного агрегатного стану (або, як ще говорять, без зміни агрегатного стану).

Згідно з класифікацією *Еренфеста* розрізняють так звані *фазові переходи першого роду* (Ф. п. I р.) і *фазові переходи другого роду* (Ф. п. II р.).

Найбільш широко відомими є *фазові переходи першого роду*. До них належать випаровування і конденсація, плавлення і кристалізація, сублімація (возгонка) і десублімація, та ще багато не менш поширених, але менш відомих перетворень речовини. Ми почнемо розгляд з аналізу найпростіших і найбільш відомих випадків Ф. п. I р. Про Ф. п. II р. буде нижче йтися.

Для опису фазових станів і фазових перетворень користуються *діаграмами станів речовин*. Ці діаграми станів будують на основі експериментальних досліджень фізичних властивостей речовин.

§ 2. Основні експериментальні дані з типових фазових переходів першого роду. Діаграма станів речовини

Розглянемо термодинамічну систему, яка являє собою розріджений газ, що знаходиться в циліндрі під поршнем

(рис. 8.1а). Система характеризується такими параметрами: масою m , тиском P , об'ємом V , температурою T . Нехай для даної системи маса газу під поршнем є сталою ($m = \text{const}$).

Якщо повільно стиска-ти цей розріджений газ при фіксованій температурі T , значення якої є нижчим за величину критичної температури T_c ($T < T_c$), то на експериментальній ізотермі в координатах P , V спостерігається, принаймні, дві горизонтальні полички (рис. 8.1б). При зменшенні об'єму газу за рахунок збільшення зовнішнього тиску з боку поршня спочатку спостерігається явище конденсації газу (горизонтальна поличка 1–2 на рис. 8.1б). У точці 2 весь газ уже перетворився в рідину. При подальшому стисненні відбувається ма-

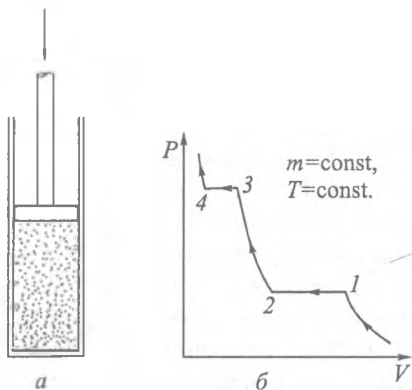


Рис. 8.1. Експериментальна діаграма станів речовини: а – дослід зі зменшення об'єму речовини за рахунок введення поршня у циліндр; б – при фіксованій температурі, яка є меншою за критичну для даної речовини, на ізотермі спостерігаються дві горизонтальні ділянки, що відповідають фазовим переходам газу у рідину (1–2) та рідини у твердий стан (3–4)

лопомітне зменшення об'єму рідини (ділянка 2–3), яке закінчується в точці 3, що відповідає початку переходу рідини у кристалічний стан (друга горизонтальна поличка 3–4 на рис. 8.1б). Кожна горизонтальна поличка відповідає своєму Ф. п. І р., у даному випадку, конденсації газу (поличка 1–2) та кристалізації рідини (поличка 3–4).

Якщо процес стиснення газу проводиться при різних значеннях фіксованої температури T , то одержимо набір ізотерм у координатах P – V – T .

Розглянемо всю область тисків P , об'ємів V і температур T , за яких існує дана речовина. Ці три величини P , V , T пов'язані між собою рівнянням стану. Оскільки на сьогодні ще не знайдено аналітичну формулу, яка б описувала всі рівноважні стани речовини, то ми будемо використовувати криві, для побудови яких використано експериментальні дані.

Рівняння стану речовини (хоч воно нам в явному вигляді і невідоме) являє собою зв'язок трьох змінних і може бути зображеним як деяка поверхня у просторі P , V , T . Якісний вигляд такої поверхні, що відповідає експериментальним даним, був наведений на рис. 1 (у вступі). На цій поверхні ясно видні області існування

кристала κ , газу z і рідини p , видно положення критичної точки C і потрійної точки O . Також показано ділянки поверхні, які відповідають фазовим перетворенням. Експериментальні дані дають змогу зробити такі висновки щодо властивостей цієї поверхні.

1) Поверхня P – V – T (геометричний образ рівняння стану) є суцільною (на ній немає «дірок»). Кожному стану системи відповідає так звана конфігураційна точка на поверхні. Конфігураційна точка – це точка на діаграмі стану, що описує рівноважний стан системи.

2) На деяких ділянках поверхні існує неоднозначність за об'ємом V . Там, де має місце така неоднозначність за V , зміна температури і тиску – взаємообумовлені. Тиск P однозначно визначається температурою ($P = P(T)$), а от від об'єму залежність є неоднозначною ($P \neq P(V)$). Наприклад, тиск насиченої пари в системі залежить лише від температури T і не залежить від об'єму V .

3) Якщо стан системи описується конфігураційною точкою, що лежить в області неоднозначностей за V , то однокомпонентна система складається із двох ($p + z$, $\kappa + p$, $\kappa + z$) або трьох фаз ($\kappa + p + z$).

Оскільки тривимірною діаграмою, наведеною на рис. 1, користуватися незручно, то, звичайно, використовують плоскі проекції найбільш характерних ліній цієї поверхні. Такі проекції представлено на рис. 8.2а, б, в, г.

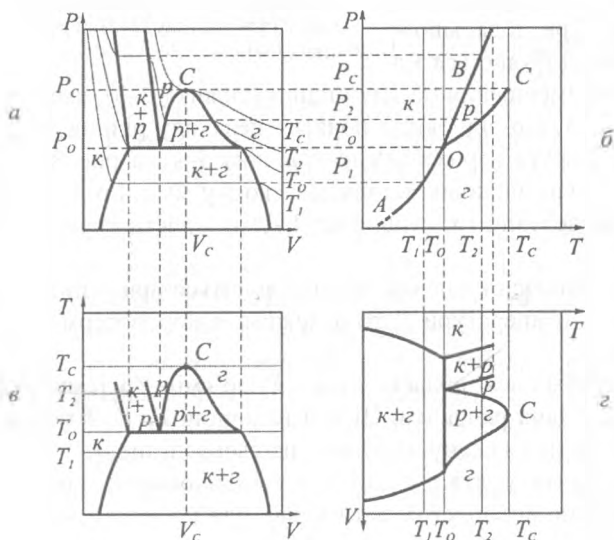


Рис. 8.2. Проекції найбільш характерних ліній поверхні P – V – T (тривимірної діаграми станів речовини) на площини: P – V (а), P – T (б), T – V (в, г). На проекціях тонкими лініями зображено чотири ізоТЕРми: $T_1 < T_0 < T_2 < T_C$

На рис. 8.2а представлено вид поверхні P – V – T спереду (тобто проекція в координатах P – V), на рис. 8.2б – вид поверхні збоку

(в координатах P – T), на рис. 8.2в – вид поверхні зверху (в координатах T – V). Рис. 8.2г представляє ту ж проекцію T – V , що і на рис. 8.2в, але розвернута на 90° , щоб зручніше було побачити взаємозв'язок цих проекцій.

На проекціях (рис. 8.2 а, б, в, г) літерами κ , p , g позначено області значень параметрів P , V , T , де речовина існує в кристалічному, рідкому та газовому агрегатних станах. При цих значеннях параметрів термодинамічна система знаходиться в однофазних станах. На рис. 1 і проекціях рис. 8.2а,б,в більш жирними лініями зображено *бінодали* – лінії, що обмежують області неоднозначності по V на поверхні P – V – T і на проекціях P – V , T – V . В цих областях термодинамічна система знаходиться в двофазних станах: $p + g$, $\kappa + p$, $\kappa + g$.

Звернемо увагу на те, що області двофазних станів по-різному проектується на різні площини. Якщо на площинах P – V та T – V областям $\kappa + p$, $p + g$ та $\kappa + g$ відповідають плоскі ділянки, то на площині P – T області двофазної рівноваги зображаються лініями, оскільки області неоднозначності по V на поверхні P – V – T є перпендикулярними до цієї площини. Ці лінії називаються *лініями фазової рівноваги*.

Точка O на P – T діаграмі називається *потрійною точкою*. В цій точці термодинамічна система є трьохфазною. При температурі T_O і тиску P_O три фази знаходяться в різних агрегатних станах: твердому, рідкому, газовому. Потрійній точці O на діаграмах P – V , T – V відповідають прямі, що розмежовують області двохфазних станів.

Ізотерми на всіх проекціях зображено у вигляді тонких суцільних ліній. Ізотерма T_1 відповідає температурі, що є меншою за температуру T_O потрійної точки O ($T_1 < T_O$). Ізотерма T_O відповідає температурі потрійної точки, ізотерма T_2 – температурі, що є меншою за критичну і більшою T_O ($T_O < T_2 < T_C$), і ізотерма T_C відповідає критичній ізотермі, що проходить через критичну точку C .

При розгляді проекцій на рис. 8.2 привертає увагу той факт, що на всіх діаграмах не можна провести чіткого поділу областей існування рідини і газу. Область фазових перетворень рідина-газ починається в потрійній точці і закінчується в точці C , де зникає різниця між питомими об'ємами співіснуючих рідини і газу. Ця точка і називається *критичною*.

Фазовий перехід першого роду – це такий процес, при якому переміщення конфігураційної точки на діаграмі стану відбувається через область неоднозначності по V (рис. 8.3). Таким чином, якщо процес почали в точці a у кристалічній фазі і потрапили в точку b будь-яким шляхом у рідку фазу, то можна стверджувати, що відбувся фазовий перехід першого роду.

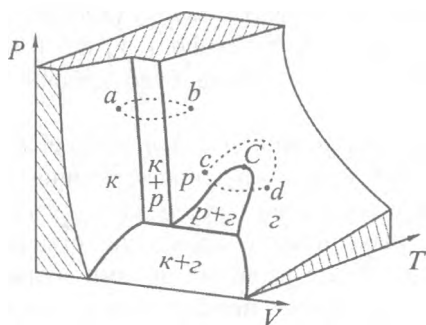


Рис. 8.3. Різні шляхи перетину областей неоднозначності по V для фазових переходів: кристал-рідина ($a-b$), рідина-газ ($c-d$)

Для Ф. п. I р. зовсім не обов'язково фіксувати якісь параметри, тому у визначенні і не говорилось, як треба перетинати область неоднозначності по V .

Переходи, що експериментально здійснюються при фіксації одного із інтенсивних параметрів T чи P (а це автоматично приводить до фіксації другого інтенсивного параметру) є частинними випадками Ф. п. I р. Далі ми будемо розглядати лише такі частинні випадки.

§ 3. Поведінка термодинамічних величин при фазових переходах першого роду

Зазначимо такі загальні для всіх Ф. п. I р. особливості поведінки питомих фізичних величин.

1) При ізотермічному проведенні досліду (задається $T = \text{const}$) найпростіший квазістатичний Ф. п. I р. протікає при $P = \text{const}$. За такого Ф. п. I р. питомий об'єм речовини v змінюється стрибком, тобто

$$v_{II} \neq v_I, \text{ або } \Delta v = v_{II} - v_I \neq 0,$$

де v_I та v_{II} – питомі об'єми першої та другої фаз відповідно.

2) При протіканні Ф. п. I р., як правило, має місце поглинання (або виділення) прихованої теплоти переходу, а оскільки питома прихована теплота переходу λ при температурі співіснування фаз $T_{\text{сп}}$ дорівнює:

$$\lambda = T_{\text{сп}}(s_{II} - s_I) \neq 0,$$

то має місце стрибок ентропії:

$$\Delta s = (s_{II} - s_I) \neq 0,$$

Інша ситуація спостерігається з переходом із рідкого в газоподібний стан. Біля критичної точки C один шлях cd дасть фазовий перехід першого роду, а другий – не дасть такого переходу. Щоб спостерігати фазовий перехід першого роду необхідно таким чином змінювати параметри стану, щоб переводити систему із точки c в точку d , перетинаючи область неоднозначності по V .

де s_I та s_{II} – *питомі ентропії* першої та другої фаз відповідно. (Тут і далі індекс «сп» при параметрах стану T, P означає співіснування фаз).

3) Оскільки прихована теплота при Ф. п. І р. виділяється або поглинається при $P = \text{const}$, то питома прихована теплота дорівнює різниці *питомих ентальпій*:

$$\lambda = h_{II} - h_I \text{ і } \Delta h \neq 0,$$

тобто *питома ентальпія* h також змінюється стрибком.

4) З іншого боку, приховану теплоту за першим законом термодинаміки можна розписати як:

$$\lambda = \Delta u + p_{\text{сп}} \Delta v = \lambda_i + \lambda_e,$$

де λ_i – внутрішня теплота переходу, а λ_e – зовнішня теплота переходу. Оскільки з досліду відомо, що λ_i , як правило, є більшою за λ_e ($\lambda_i > \lambda_e$), то зрозуміло, що при Ф. п. І р. зміна внутрішньої енергії $\Delta u \neq 0$, тобто має місце стрибок внутрішньої енергії:

$$\Delta u = u_{II} - u_I \neq 0.$$

5) Об'єднуючи пункти 2) і 4), можемо записати:

$$T_{\text{сп}} (s_{II} - s_I) = (u_{II} - u_I) + p_{\text{сп}} (v_{II} - v_I),$$

а розкривши дужки, знайдемо:

$$u_{II} - T_{\text{сп}} s_{II} + p_{\text{сп}} v_{II} = u_I - T_{\text{сп}} s_I + p_{\text{сп}} v_I,$$

або

$$\varphi_I = \varphi_{II}, \quad (8.1a)$$

$$\Delta \varphi = 0, \quad (8.1b)$$

тобто Ф. п. І р. протікає при сталому значенні питомого термодинамічного потенціалу *Гіббса* ($\varphi = \text{const}$).

6) Цікаво зазначити, що пункти 1) і 2) дають інформацію про поведінку перших похідних від термодинамічного потенціалу *Гіббса* за його природними змінними P і T :

$$\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T = \Delta v \neq 0, \quad \Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P = \Delta s \neq 0, \quad (8.2)$$

тобто перші похідні від питомого термодинамічного потенціалу *Гіббса* за природними змінними P і T при Ф. п. І р. змінюються стрибком.

7) Проаналізуємо також поведінку вільної енергії *Гельмгольца* f при типовому Ф. п. І р. Із визначення

$$f = u - Ts = \varphi - Pv$$

випливає:

$$\Delta f = \Delta \varphi - P_{\text{сн}} \Delta v = -P_{\text{сн}} \Delta v \neq 0,$$

тобто вільна енергія *Гельмгольца* f при Φ . п. І р. змінюється стрибком.

8) Особливо важливим для аналізу фазових переходів є пункт 5), за яким при типовому Φ . п. І р. має місце рівність:

$$\varphi_{\text{I}}(P_{\text{сн}}, T_{\text{сн}}) = \varphi_{\text{II}}(T_{\text{сн}}, P_{\text{сн}}).$$

Для кожного конкретного типу Φ . п. І р. (чи випаровування, чи плавлення і т. ін.) ця рівність теоретично вказує на існування однозначного взаємного зв'язку між тиском і температурою для станів двох співіснуючих фаз. Цей висновок безпосередньо підтверджується дослідними даними (див. рис. 1).

§ 4. Форма кривих фазової рівноваги. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса

Якби ми для кожного фазового стану речовини знали явний вигляд функціональної залежності $\varphi = \varphi(P, T)$, то на основі рівності $\varphi_{\text{I}}(P_{\text{сн}}, T_{\text{сн}}) = \varphi_{\text{II}}(T_{\text{сн}}, P_{\text{сн}})$ могли б знайти явний вираз взаємозв'язку у вигляді $P_{\text{сн}} = P_{\text{сн}}(T)$, або $T_{\text{сн}} = T_{\text{сн}}(P)$. На жаль, ми на сьогодні ще не знаємо функціональних зв'язків $\varphi = \varphi(P, T)$ для всіх можливих однорідних станів, принаймні, з тією точністю, яка необхідна для обчислення залежності $P_{\text{сн}} = P_{\text{сн}}(T)$ або $T_{\text{сн}} = T_{\text{сн}}(P)$, і тому доводиться застосовувати диференціальний опис вказаного взаємозв'язку між $P_{\text{сн}}$ і $T_{\text{сн}}$. Очевидно, що на кривій співіснування для якогось певного Φ . п. І р., має місце рівність $[d\varphi_{\text{I}}]_{\text{сн}} = [d\varphi_{\text{II}}]_{\text{сн}}$ або, записавши повний диференціал, маємо:

$$\left(\frac{\partial \varphi_{\text{I}}}{\partial T}\right)_{\text{сн}} dT + \left(\frac{\partial \varphi_{\text{I}}}{\partial P}\right)_{\text{сн}} dP = \left(\frac{\partial \varphi_{\text{II}}}{\partial T}\right)_{\text{сн}} dT + \left(\frac{\partial \varphi_{\text{II}}}{\partial P}\right)_{\text{сн}} dP, \quad (8.3a)$$

звідки

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]_{\text{сн}} = \frac{\left(\frac{\partial \varphi_{\text{I}}}{\partial T}\right)_{\text{сн}} - \left(\frac{\partial \varphi_{\text{II}}}{\partial T}\right)_{\text{сн}}}{\left(\frac{\partial \varphi_{\text{II}}}{\partial P}\right)_{\text{сн}} - \left(\frac{\partial \varphi_{\text{I}}}{\partial P}\right)_{\text{сн}}} = \frac{-\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{\text{сн}}}{\Delta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_{\text{сн}}}. \quad (8.3б)$$

На основі формул пунктів 1, 2, 5 (див. §3 розділу восьмого) та формули (8.3б), в правій частині якої і в чисельнику, і в знаменнику записано стрибки перших похідних від термодинамічного потенціалу, можна дати сучасне строге визначення Φ . п. І р.

Фазовими перетвореннями першого роду називаються такі квазістатичні перетворення речовини, при яких хоча б одна з перших похідних від термодинамічного потенціалу, який сам не має розриву, змінюється стрибком¹.

Для практичного використання формули (8.3б) краще надати їй такої форми запису:

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]_{\text{сп}} = \frac{-\Delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T} = \frac{s_{\text{II}} - s_{\text{I}}}{v_{\text{II}} - v_{\text{I}}} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{II}} - v_{\text{I}})}, \quad (8.4)$$

або

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]_{\text{сп}} = \frac{L}{T(V_{\text{II}} - V_{\text{I}})}, \quad (8.4a)$$

де $L = \lambda \mu$ – молярна прихована теплота переходу, $V_{\text{II}} = v_{\text{II}} \mu$ і $V_{\text{I}} = v_{\text{I}} \mu$ – молярні об'єми першої (I) і другої (II) співіснуючих фаз, μ – молярна маса.

В такому вигляді рівняння (8.4a) вже є відомим, як *рівняння Клапейрона – Клаузіуса*. Воно є диференціальним рівнянням кривих фазових рівноваг, що показані на рис. 1 як проекції областей співіснування на площину P – T . Цим рівнянням можна користуватись у кожній точці будь-якої кривої фазової рівноваги. Воно пов'язує між собою три величини, які вимірюються експериментально: «швидкість» зміни тиску вздовж кривої фазової рівноваги в

кожній її точці $\left[\frac{dP}{dT} \right]_{\text{сп}}$, теплоту переходу в цій точці λ (або L) і

різницю питомих Δv (чи молярних ΔV) об'ємів співіснуючих фаз. Якщо дві з цих трьох величин є відомими, то за допомогою формули *Клапейрона – Клаузіуса* (8.4) можна знайти третю невідому характеристику.

Явний вигляд рівняння кривої фазової рівноваги $P_{\text{сп}} = P(T)$ можна знайти шляхом інтегрування рівняння (8.4a). Звичайно, для

¹ а) Якщо якась одна із перших похідних не має стрибка (але тільки одна!), наприклад, $-\Delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = (s_{\text{II}} - s_{\text{I}}) = \frac{\lambda}{T} = 0$, то це означає, що крива відповідного Ф. п. I р.

$P_{\text{сп}} = P(T)$ є горизонтальною прямою лінією, а при $\Delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = v_2 - v_1 = 0$ на графіку P , V вона іде вертикально; б) випадок, коли обидві перші похідні не мають стрибка, буде розглянуто окремо. Це може бути так званий Ф.п. II р. за *Еренфестом*; в) існують переходи, за яких характерними параметрами стану є не P і T , а наприклад, магнітні переходи, і відповідно основним для їх описання є інший потенціал.

цього треба мати дані по температурній залежності прихованої теплоти переходу $L = L(T)$ та дані по температурній залежності зміни об'єму $(V_{II} - V_I) = f(T)$. Розглянемо випадки найпростіших Ф. п. I р., коли таке інтегрування можна здійснити, хоча і наближено.

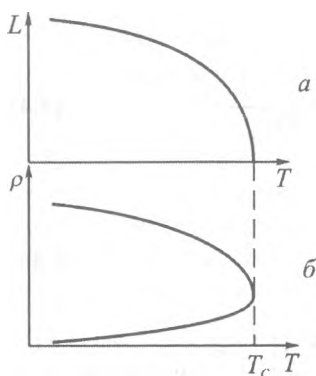


Рис. 8.4. Температурні залежності прихованої теплоти випаровування (а) та густин співіснуючих рідини і пари (б)

Почнемо з розгляду кривої фазової рівноваги рідина-пара. На рис. 8.4 схематично представлено типові експериментальні криві для температурної залежності прихованої теплоти випаровування L (рис. 8.4а) та температурної залежності густин співіснуючих рідини і пари (рис. 8.4б), яка відображає також температурну залежність $(v_r - v_p)$, бо $\rho = 1/v$.

Крива температурної залежності прихованої теплоти випаровування L описується теоретично обґрунтованою формулою Ю. І. Шиманського:

$$\frac{L}{L_0} = th \frac{L/L_0}{T/T_c}, \quad (8.5)$$

де L_0 – екстрапольоване до $T = 0$ К значення прихованої теплоти (нагадаємо, що за теоремою Нернста дійсне значення теплоти переходу при абсолютному нулі також дорівнює нулю), T_c – критична температура, а L і T – біжучі значення теплоти пароутворення і абсолютної температури.

На жаль, ця формула є трансцендентною щодо L , а тому незручною для проведення обчислень. Ми зробимо наближені обчислення, які дають задовільні результати для кривої співіснування рідина-пара тільки поблизу потрійної точки (точка O на рис. 1), де має місце наближена рівність $L_{\text{вип}} \approx L_{\text{вип},O} = \text{const}$ і

$$V_r - V_p \approx V_r \approx \frac{RT}{P}.$$

При цих спрощеннях рівняння Клапейрона – Клаузіуса наближено можна записати так:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]^{\text{сп}} \approx \frac{L_{\text{вип}}}{RT^2} P,$$

або після розділення змінних записати у вигляді:

$$\frac{dP}{P} = \frac{L_{\text{вип}}}{R} \frac{dT}{T^2}, \quad (8.6)$$

Якщо проінтегрувати цей вираз від потрійної точки O (де $P = P_O$) до довільної точки на кривій випаровування, то одержимо:

$$\ln P \Big|_{P_O}^P = - \frac{L_{\text{вип}}}{R} \frac{1}{T} \Big|_{T_O}^T,$$

звідки

$$\ln P - \ln P_O = \left[- \frac{L_{\text{вип}}}{RT} + \frac{L_{\text{вип}}}{RT_O} \right].$$

Таким чином, вираз для температурної залежності тиску насиченої пари при співіснуванні рідини та пари має вигляд:

$$P = A e^{-\frac{L_{\text{вип}}}{RT}}, \quad (8.7)$$

де $A = P_O e^{\frac{L_{\text{вип}}}{RT_O}} = \text{const.}$

Незважаючи на те, що ця експоненціальна залежність тиску насиченої пари від температури одержана з використанням наближень, справедливих лише біля потрійної точки, вона непогано описує дослідні дані практично в усій області від потрійної до критичної точки.

Аналогічно можна розглянути *явище сублімації* (возгонки) біля потрійної точки O і одержати подібну експоненціальну формулу, в якій, на відміну від виразу (8.7), буде фігурувати теплота возгонки в потрійній точці $L_{\text{возг } O}$

$$P = B e^{-\frac{L_{\text{возг}}}{RT}}, \quad (8.8)$$

де $B = P_O e^{\frac{L_{\text{возг}}}{RT_O}} = \text{const.}$

Легко показати, що $L_{\text{возг } O} \geq L_{\text{вип } O}$. Для цього доцільно розглянути при $T = T_O = \text{const}$ і $P = P_O = \text{const}$ оборотний цикл з одним молям речовини, схематично показаний на рис. 8.5. Оскільки цей цикл здійснюється при постійному тиску, то для нього сума змін ентальпій дорівнює нулю:

$$(H_{\kappa} - H_p) + (H_r - H_{\kappa}) + (H_p - H_r) = 0,$$

звідки

$$(H_r - H_{\kappa}) = (H_r - H_p) + (H_p - H_{\kappa}),$$

що можна записати ще так:

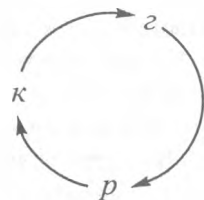


Рис. 8.5. Коловий процес почергового переходу речовини із газоподібного стану «г» до рідкого «р» і далі до кристалічного «к», який можна здійснити за зовнішніх умов, що відповідають потрійній точці ($P = P_O$, $T = T_O$)

Під числом термодинамічних ступенів вільності розуміють число термодинамічних величин, які можна незалежно змінювати в деяких межах, не змінюючи числа співіснуючих фаз. Легко зрозуміти, що для однокомпонентної системи ($m = 1$) мінімально можливе значення числа термодинамічних ступенів вільності $f = 0$ дає максимально можливе число співіснуючих фаз $r = 3$.

У багатьох реальних речовин, окрім потрійної точки рідина-газ-кристал, існують потрійні рівноваги й інших типів, якщо в твердому стані мають місце поліморфні перетворення, що відповідають Ф. п. I р. Прикладом речовини, у якій існує декілька потрійних точок, є вода H_2O , діаграму стану якої наведено на рис. 8.7. На сьогодні є відомими тринадцять різних модифікацій льоду. Це обумовлює існування потрійних точок, як типу рідина-кристал-кристал, так і потрійних точок, які відповідають потрійним рівновагам трьох кристалічних фаз.

На діаграмах стану відображають також мезофазы, що відповідають станам різних типів рідких кристалів (рис. 8.8). Цікавою є діаграма стану вуглецю (рис. 8.9). Перехід графіту в алмаз, звичайно, відбувається не на кривій їх співіснування, а поблизу спінодалі, показаної на малюнку пунктиром. На практиці цей перехід здебільшого здійснюють при $P \approx 4 \cdot 10^5$ атм.

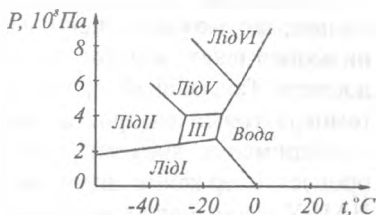


Рис. 8.7. Діаграма стану H_2O в широких межах тисків і температур. Видно цілий ряд модифікацій льоду і цілий ряд потрійних точок

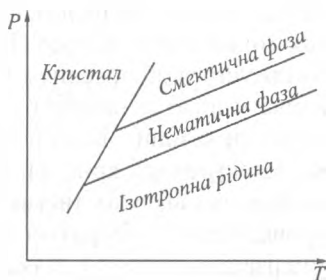


Рис. 8.8. Діаграма стану речовини p -mithoxybenzoic, яка дає рідкокристалічні мезофазы

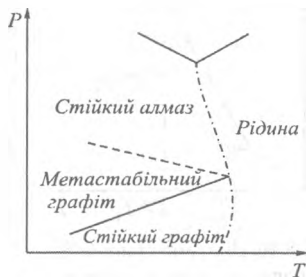


Рис. 8.9. Діаграма стану вуглецю. Суцільною лінією показано границю між графітом і алмазом. Штрих-пунктирною лінією показано криву плавлення обох твердотілих фаз вуглецю, яка поки що досліджена не у всіх областях температур і тисків. У верхній області малюнка розташований плазмовий стан. Пунктирна лінія розділяє області існування стійкої алмазної фази і метастабільної фази графіту. Штучне перетворення графіту в алмаз здійснюється саме при переході через цю лінію

Із діаграми вуглецю і, зокрема, із від'ємного нахилу *спінодалі* випливає, що можна здійснити перехід *графіт* → *алмаз* при більш низьких тисках, але для цього необхідно підвищити температуру досліду. Так, звичайно, і чинять ще й тому, що при підвищенні температури також зростає швидкість переходу.

Отримання діаграми стану вуглецю і лабораторна реалізація процесу одержання штучних алмазів в Інституті високих тисків НАН України мали винятково велике практичне значення. Вперше серійне виробництво штучних алмазів було здійснено в Києві під керівництвом *Бакуля*. Згодом воно було переведено до Полтави.

На закінчення розгляду діаграм стану індивідуальних речовин відмітимо деякі специфічні моменти.

Зараз техніка експерименту дає змогу досягати тисків до декількох мільйонів атмосфер. Підвищення тиску, яке, звичайно, супроводжується зближенням часточок речовини, може в принципі викликати істотне перекриття електронних оболонок структурних одиниць речовини. Якщо при низьких тисках речовина являла собою діелектричний кристал, то за рахунок перекриття електронних оболонок при високих тисках у цієї речовини сильно зростає електропровідність. У літературі вже з'явилися повідомлення про таку «металізацію» алмазу і деяких інших речовин. Навіть були пропозиції такий стан речовини вважати п'ятим агрегатним станом і називати його надметалевим.

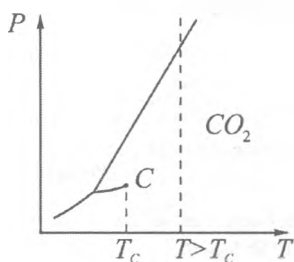


Рис. 8.10. Діаграма стану CO_2 в широких межах тисків. Безпосередньо видно, що за рахунок $(\partial P / \partial T)^{\text{ин}} > 0$ можна у результаті ізотермічного стиснення газу при $T > T_c$ перевести газовий стан у кристалічний

Друга цікава деталь, яку вдалось встановити і дослідити завдяки одержанню високих тисків, добре ілюструється діаграмою стану CO_2 (рис. 8.10). У цієї речовини критична температура і критичний тиск рівні, відповідно: $T_c = 305\text{K}$, $P_c = 30$ атм. Крива плавлення CO_2 вивчена до значно більших тисків і, що є особливо важливим, до температур, дещо вищих за критичну температуру. Безпосередньо на діаграмі станів CO_2 видно, що ізотермічне стиснення при $T > T_c$ газоподібного CO_2 не приводить до конденсації, а відбувається перехід у кристалічний стан. Отже, невірно твердити, що критична температура — це така температура, вище якої

речовина може знаходитись тільки в газоподібному стані. Будь-яка критична точка, як і критична точка рідини-пара, є просто місцем закінчення відповідних двофазних станів речовини.

Діаграма стану CO_2 є зручною для демонстрації ще однієї специфічної особливості, пов'язаної з тим, що тиск, який відповідає

потрійній точці O вуглекислоти, становить $P_O = 5,1$ атм. Отже, якщо нагрівати тверду вуглекислоту при атмосферному тиску, то, зрозуміло, що вона, сублимуючись, переходить у газоподібний стан. Для одержання CO_2 в рідкому стані необхідно підвищити тиск до $P > P_O = 5,1$ атм. Цю особливість даної речовини широко використовують на практиці. При атмосферному тиску перехід *кристал-газ* у вуглекислоти відбувається при $t \approx -71^\circ C$. Тому CO_2 використовують як хладореагент у вигляді «сухого льоду».

На завершення обговорення, зазначимо, що діаграма стану і рівняння рівноважних станів речовини використовуються не тільки для описання поведінки традиційних термодинамічних систем. Ці поняття останнім часом застосовують і до космічної, і до ядерної субстанції.

§ 5. Вплив кривизни поверхні поділу фаз на фазову рівновагу рідина-газ

Розглядаючи фазові рівноваги, ми до цього часу не конкретизували форму (кривизну) границі поділу фаз речовини. Фактично ми припускали, що ця границя є плоскою, хоч із загальних міркувань зрозуміло, що увігнутість чи опуклість границі поділу повинна якось впливати на фазову рівновагу. Зрозуміло, що при опуклій поверхні взаємодія однієї «газової» часточки з рідиною (рис. 8.11а) має бути дещо меншою, а при увігнутій поверхні – дещо більшою (рис. 8.11б), ніж взаємодія з плоскою поверхнею. Розглянемо вплив кривини поверхні на рівновагу рідина-газ. Очевидно, що аналогічний вплив форми поверхні повинен мати місце і при будь-якому іншому випадку фазової рівноваги.

Вказана відмінність у взаємодії часточок газу з рідиною при неплоскій поверхні порівняно з випадком плоскої границі поділу дуже слабо впливає на величину прихованої теплоти переходу, але незначні зміни в теплоті переходу зумовлюють помітні зміни тиску насиченої пари, оскільки

у формулі (8.7) теплота переходу стоїть у показнику експоненти.

Знайдемо відповідну «поправку» на кривизну поверхні не строго теоретично, а використавши міркування, які було наведено при розгляді капілярних явищ (рис. 7.18). Коли речовина змочує стінки

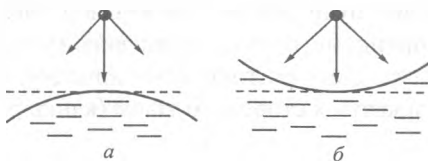


Рис. 8.11. Якісне пояснення впливу кривизни поверхні поділу рідина-газ на енергію взаємодії одиничної газової молекули з молекулами рідини. При опуклій поверхні (а) енергія взаємодії дещо зменшується, а при увігнутій (б) – дещо зростає

циліндричного капіляра, то меніск є увігнутиим, і рідина піднімається на висоту $h = \frac{2\sigma}{g(\rho_p - \rho_n)R}$ (див. формулу (7.29)). Зрозуміло,

що на цій висоті тиск пари буде меншим, ніж тиск над плоскою поверхнею рідини в широкій посудині. Використовуючи розкладену в ряд барометричну формулу і обмежуючись тільки першим членом розкладу, запишемо:

$$\Delta P = -\rho_n g h,$$

а підставивши сюди значення h , взятє із формули Жюрена (7.29), знаходимо вираз для абсолютного значення зміни тиску насиченої пари:

$$|\Delta P_n| = \frac{\rho_n}{\rho_p - \rho_n} \frac{2\sigma}{R}. \quad (8.10)$$

Аналіз формули дає можливість зробити деякі цікаві висновки. Звернемо увагу на множник $2\sigma/R$ у формулі (8.10). Цей множник, як відомо (див. формулу 7.20), дає значення зміни тиску в рідині під неплоскою поверхнею. Отже, заміна плоскої границі поділу ($R = \infty$) на викривлену ($R \neq \infty$) приводить до зміни тиску в обох співіснуючих середовищах, і ці зміни є різними. Вони пов'язані між собою множником $\frac{\rho_n}{\rho_p - \rho_n}$.

Таким чином, за умов неплоскої поверхні фазова рівновага при заданій температурі буде існувати при наявності різних тисків у співіснуючих фазах. Тоді виникає запитання про характер такої рівноваги: стійка вона, чи ні? Виявилось, що відповідь на це запитання буде різною залежно від того, зовнішніми чи внутрішніми причинами обумовленим викривлення границі поділу фаз. Зазначимо, що у розглянутому випадку, коли викривлення меніску викликається стороннім тілом (капіляром), рівновага буде стійкою.

§ 6. Явища вторгнення.

Метастабільні стани речовини

У зв'язку з розглядом фазових перетворень доцільно повернутись до питання про метастабільність однорідних станів однокомпонентних речовин. Враховуючи те, що метастабільні стани рідини або пари можна експериментально реалізувати при $T < T_c$ за рахунок зміни тиску чи об'єму, то, як ми вже бачили раніше (див. рис. 5.15), на площині P, V вони потрапляють в зону, де повністю стійкими є стани двофазних рівноваг. Представимо ще раз цей графік поруч із діаграмою P, T (рис. 8.12а, б).

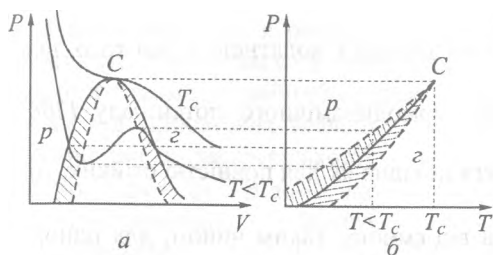


Рис. 8.12. Діаграми стану в координатах P, V і P, T , на яких суцільними лініями показано бінодаль та ізотерми (а) і криву фазової рівноваги (б), пунктиром показано спінодаль і границі стійких (метастабільних) станів. Заштриховані області – області «вторгнення»

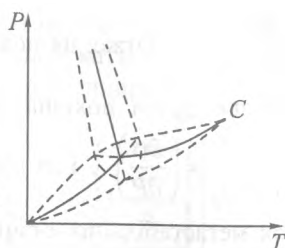


Рис. 8.13. Діаграма стану в координатах P, T , на якій, крім ліній фазових рівноваг (суцільні лінії), показано можливе розташування спінодалей (границь областей вторгнення) обабіч кожної лінії фазової рівноваги

Зіставлення цих діаграм показує, що на діаграмі P, T метастабільні однорідні стани одного фазового стану можуть спостерігатися в областях, де повністю стійкими є стани іншого однорідного фазового стану. Заштриховані області на обох малюнках 8.12а і 8.12б називаються областями вторгнення. З експерименту відомо, що метастабільні стани спостерігаються (на діаграмі P, T) по обидва боки ліній фазової рівноваги будь-якого фазового переходу. Не у всіх випадках вдається окреслити області вторгнення, але те, що такі області завжди існують при фазових перетвореннях першого роду, на сьогодні вже ніяких сумнівів не викликає. На рис. 8.13 умовно пунктирними лініями показано області вторгнення або границі метастабільного існування кристала, рідини і газу. Цікаво, що біля потрійної точки області метастабільності перекриваються. Саме завдяки цьому тут можливі метастабільні двофазні рівноваги між двома метастабільними станами.

Щоб пояснити причини існування метастабільних однорідних станів нагадаємо, що метастабільність обумовлюється наявністю локального екстремуму якоїсь функції стану, зокрема наявністю локального мінімуму термодинамічного потенціалу Гіббса при певних значеннях його природних змінних. Розглянемо, як же змінюється цей потенціал при монотонній зміні хоча б однієї природної змінної у зоні місця розташування Φ п. і р. Ми обмежимося розглядом залежності $\Phi = \Phi(P)$ при $T = \text{const}$ (рис. 8.14). Щоб зобразити, хоча б якісно, вигляд відповідного графіка, згадаємо, що

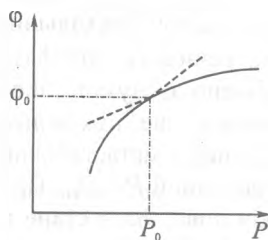


Рис. 8.14. Ізотермічна зміна питомого потенціалу Гіббса Φ при зміні тиску P поблизу місця розташування фазового переходу першого роду, показаного точкою (P_0, Φ_0)

$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T = v$. Отже, ця похідна завжди є додатною. Крім того, відомо, що друга похідна від термодинамічного потенціалу Гіббса $\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$, і ця друга похідна як для повністю стійких, так і

для метастабільних станів від'ємною. Таким чином, для однорідних станів якогось одного фазового стану залежність φ від P мусить зображатись висхідною, опуклою вгору кривою (рис. 8.14).

Спираючись на дослідні дані, згідно з якими перехід від повністю стійких станів до однорідних метастабільних станів відбувається плавно, природно припустити, що на графіку $\varphi = \varphi(P)$ крива, яка описує поведінку метастабільних станів (пунктирна лінія) є аналітичним продовженням аналогічної кривої для повністю стійких станів, тобто маємо ситуацію, аналогічну до поведінки ізотерм в координатах P, V (рис. 5.15). Далі слід взяти до уваги відмічений нами у § 2 даного розділу експериментальний факт, що при $\Phi. п. I р. \Delta \varphi = 0$ і $\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T = \Delta v \neq 0$. Це вказує на те, що криві

$\varphi = \varphi(P)$ для різних однорідних фазових станів при досягненні $P = P_{\text{сп}}$ повинні перетинатись. Нарешті із ознак рівноваги зрозуміло, що графіки (частини кривих $\varphi = \varphi(P)$) повністю рівноважних станів повинні розташовуватись нижче аналогічних графіків для метастабільних однорідних станів.

Тепер можна напівкількісно пояснити *явища вторгнення*. Нова фаза з'являється в межах старої фази флуктуативним шляхом у малій кількості. Отже, поверхня зародка нової фази обмежує дуже малий об'єм і тому характеризується великою кривиною. А для того, щоб така система була в стані рівноваги, треба, щоб тиск P при цьому був більшим, ніж тиск, при якому спостерігається фазова рівновага для фаз, розділених плоскою поверхнею ($P \geq P_{\text{сп}}$). Якісно зрозуміло, що невеликій за розмірами флуктуації утворитись легше, ніж великій, і тому для цього доцільно більше заглибитись у метастабільну область, тобто забезпечити більше значення різниці $P - P_{\text{сп}}$. При значному заглибленні частота появи зародків нової фази стане настільки великою, що практично метастабільний стан не зможе існувати тривалий час.

Цим напів'якісним міркуванням можна надати напівкількісне оформлення. Для цього запишемо вираз для термодинамічного потенціалу Гіббса двофазної замкнутої системи, показаної на рис. 8.15. Нехай в цій системі при $T = \text{const}$ за рахунок збільшення зовнішнього тиску і відповідного зменшення питомого об'єму макроскопічного газового стану a утворились умови для появи зародка рідини.

Припустимо, що в результаті флукувативного механізму така краплинка b з'явилась. Будемо також припускати, що значення густини і термодинамічного потенціалу для краплини не відрізняються від відповідних значень для рідини в макрокількості: $\rho_F = \rho_b$ і $\varphi_F = \varphi_b$. Відомо, що форма краплинки релаксує дуже швидко, і тому будемо вважати, що вона за рахунок поверхневого натягу вже прийняла сферичну форму. Крім того, виходячи з умови замкнутості системи (маса системи є незмінною, $m = \text{const}$), очевидно, що

$$m_a + m_b = m = \text{const}.$$

Тоді термодинамічний потенціал системи дорівнюватиме:

$$\begin{aligned} \Phi &= \varphi_a m_a + \varphi_b m_b + 4\pi R^2 \sigma = \varphi_a (m - m_b) + \varphi_b m_b + 4\pi R^2 \sigma = \\ &= \varphi_a m - (\varphi_a - \varphi_b) m_b + 4\pi R^2 \sigma = \Phi_0 - (\varphi_a - \varphi_b) \rho_b \frac{4}{3} \pi R^3 + 4\pi R^2 \sigma, \end{aligned} \quad (8.11)$$

де φ_a і φ_b – питомі термодинамічні потенціали газу і рідини, ρ_b – густина рідини, R – радіус краплини, σ – коефіцієнт поверхневого натягу.

З формули (8.11) легко одержати вираз для «приросту» потенціалу Гіббса, обумовленого появою зародка рідкої фази у формі сфери радіуса R :

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \Phi - \Phi_0 = \\ &= -(\varphi_a - \varphi_b) \rho_b \frac{4}{3} \pi R^3 + 4\pi \sigma R^2. \end{aligned} \quad (8.12)$$

У цій двочленній формулі при малих значеннях R превалює позитивний доданок $4\pi\sigma R^2$, а при великих – від'ємний, який містить множник R^3 . Тому залежність $\Delta\Phi(R)$ при сталих температурі і зовнішньому тиску має вигляд, показаний на рис. 8.16, тобто являє собою криву з

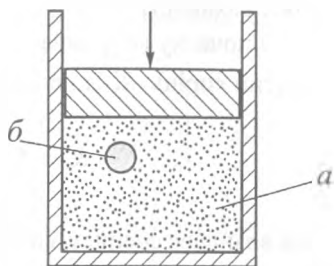


Рис. 8.15. Утворення нової фази (наприклад, краплини рідини (б)) при ізо-термічному зменшенні об'єму основної макрорфазу (наприклад, газу (а))

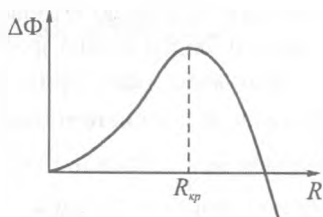


Рис. 8.16. Вплив розміру нової фази (наприклад, радіуса краплинки рідини R) на зміну термодинамічного потенціалу Гіббса $\Delta\Phi$ двофазної системи, де основною макрорфазою є метастабільний стан (наприклад, пересичена пара)

максимумом. Знайдемо координати цього максимуму. Із $\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial R} = 0$ одержуємо квадратне рівняння:

$$-(\varphi_a - \varphi_b) \rho_b 4\pi R^{*2} + 8\pi\sigma R^* = 0, \quad (8.13)$$

один із коренів якого $R^* = 0$ відповідає однорідній пересиченій парі без наявності в ній зародка нової фази. Цій умові відповідає $\min \Delta\Phi$ у початку координат.

Другий корінь R_2^* дорівнює радіусу критичного зародку $R_{кр}$:

$$R_2^* = R_{кр} = \frac{2\sigma}{(\varphi_a - \varphi_b) \rho_b}. \quad (8.14)$$

Він визначає абсцису максимуму на кривій $\Delta\Phi = \Delta\Phi(R)$.

Висота (ордината) максимуму, очевидно, дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^{\max} &= -(\varphi_a - \varphi_b) \rho_b \frac{4}{3} \pi \frac{8\sigma^3}{(\varphi_a - \varphi_b)^3 \rho_b^3} + 4\pi\sigma \frac{4\sigma^2}{(\varphi_a - \varphi_b)^2 \rho_b^2} = \\ &= -\frac{32\pi\sigma^3}{3(\varphi_a - \varphi_b)^2 \rho_b^2} + \frac{32\pi\sigma^3}{2(\varphi_a - \varphi_b)^2 \rho_b^2} = \frac{32\pi\sigma^3}{(\varphi_a - \varphi_b)^2 \rho_b^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right) = \\ &= \frac{32}{6} \frac{\pi\sigma^3}{(\varphi_a - \varphi_b)^2 \rho_b^2} = \frac{16}{3} \frac{\pi\sigma^3}{(\varphi_a - \varphi_b)^2 \rho_b^2} = \\ &= \left[\frac{2\sigma}{(\varphi_a - \varphi_b) \rho_b} \right]^2 \frac{4\pi\sigma}{3} = \frac{1}{3} 4\pi R_{кр}^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma S_{кр}. \end{aligned} \quad (8.15)$$

де $S_{кр}$ – площа поверхні критичного зародку краплі.

Таким чином, якщо зародок нової (рідкої) фази знаходиться в рівновазі зі старою (газовою) макрофазою, то ця рівновага не є стійкою! Звідси можна зробити такі висновки.

Зрозуміло, що при флуктуативному утворенні зародка з $R < R_2^* = R_{кр}$ в системі, $\Delta\Phi > 0$; це енергетично не вигідно, і такий зародок має тенденцію зменшуватись і зникати. Якщо ж флуктуативно утворився зародок одразу з $R > R_2^* = R_{кр}$, то хоч і може бути $\Delta\Phi > 0$, але збільшення розмірів зародку в цьому випадку приводить до зменшення $\Delta\Phi$, і зародок має тенденцію рости. Такий зародок називають *центром росту нової фази*.

Отже, якщо утворився зародок із $R < R_{кр}$, то він має тенденцію до зменшення, а якщо $R > R_{кр}$, то зародок буде рости.

Ці дві ситуації розділяються випадком, коли флуктуативно утворився критичний зародок з $R = R_2^* = R_{кр}$. Тоді має місце нестійка рівновага в двофазній системі. Легко показати, що величина

$R_{кр} = \frac{2\sigma}{(\varphi_a - \varphi_b)\rho_b}$ збігається з радіусом кривизни меніску, який

можна обчислити з формули (8.10).

Дійсно, розклавши функції $\varphi_a(P)$ і $\varphi_b(P)$ у точці їх перетину, одержимо:

$$\begin{aligned}\varphi_a(P_3) - \varphi_b(P_3) &= \left[\varphi_c + \left(\frac{\partial \varphi_a}{\partial P} \right)_T (P_3 - P_c) + \dots \right] - \\ &- \left[\varphi_c + \left(\frac{\partial \varphi_b}{\partial P} \right)_T (P_3 - P_c) + \dots \right] \approx (\nu_a - \nu_b)(P_3 - P_c) = \\ &= \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_b} \right) (P_3 - P_c) = \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_a \rho_b} (P_3 - P_c)\end{aligned}$$

і, підставивши одержаний результат у формулу (8.14), маємо:

$$\begin{aligned}R_{кр} &= \frac{2\sigma}{(\rho_b - \rho_a)(P_3 - P_c)\rho_b} = \\ &= \frac{2\sigma}{(P_3 - P_c)(\rho_b - \rho_a)} = \frac{\rho_{II}}{(\rho_p - \rho_{II})} \frac{2\sigma}{|\Delta P_{II}|}.\end{aligned}\tag{8.16}$$

Таким чином, якщо кривизна границі поділу обумовлюється тим, що зародок нової фази має малі розміри, то така рівновага є нестійкою (на відміну від того, коли такий же радіус кривизни задається сторонніми тілами).

§ 7. Швидкість зародження нової фази

Під зародженням нової фази розуміють виникнення життєздатних зародків з $R > R_{кр}$, тобто виникнення центрів росту нової фази. Швидкість росту нової фази визначається числом центрів росту, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу.

Оскільки раптове флукутаивне утворення зародку з $R > R_{кр}$ відразу з одиночних молекул є малоімовірним, то, звичайно, припускають, що центри росту нової фази виникають за рахунок приєднання однієї молекули або кількох молекул до зародка критичних розмірів. Легко зрозуміти, що число таких молекул мусить бути тим більшим, чим більша густина пересиченої пари, і пропорційним больцманівському фактору:

$$e^{-\frac{\max \Delta \Phi}{kT}} = e^{-\frac{4\pi R_{кр}^2 \sigma}{3kT}}.$$

Відповідна наближена теорія дає формулу:

$$n_{\text{кр}} = ne^{-\frac{4\pi R_{\text{кр}}^2 \sigma}{3kT}}. \quad (8.17)$$

Далі очевидно, що частота приєднання молекул до зародків повинна бути також пропорційною числу молекул в одиниці об'єму макрофази, точніше бути пропорційною числу ударів молекул об одиницю поверхні і пропорційною площі поверхні критичного зародка. Коефіцієнтом пропорційності є множник, що враховує частку молекул, яка «конденсується» із усього числа тих часточок, що вдаряються об поверхню зародка. Це так званий *коефіцієнт конденсації*, який позначають літерою α .

Припускаючи, що пересичена пара описується законами розрідженого газу, можемо використати формулу $v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$ для числа ударів молекул за одиницю часу об одиницю поверхні. Тоді одержуємо вираз для швидкості зародження нової фази:

$$I = \alpha \frac{1}{4} n \langle v \rangle 4\pi R_{\text{кр}}^2 ne^{-\frac{\sigma S_{\text{кр}}}{3kT}} = \alpha \frac{P^2 \pi R_{\text{кр}}^2}{k^2 T^2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} e^{-\frac{4\pi \sigma R_{\text{кр}}^2}{3kT}}. \quad (8.18)$$

У приблизно такому вигляді ця формула була запропонована *Фольмером* і *Вебером* ще на початку XIX століття. В подальшому було запропоновано деякі її уточнення і побудовано нові більш досконалі теорії швидкості зародження нової фази. Результати різних теорій суттєво відрізняються між собою, а належного зіставлення їх з експериментом ще і на сьогодні немає. У цьому напрямі працює декілька колективів і в нашій країні, і за кордоном. Постановка відповідних дослідів виявилась дуже складною, і на даний момент бездоганний варіант не тільки ніким не реалізовано, а й як слід не сформульовано. У той же час інформація про швидкість зародження нової фази є необхідною для розв'язування багатьох як суто наукових, так і прикладних задач.

Швидкість зародження краплин води в атмосфері обумовлює характер опадів, наявність чи відсутність туману і т.д. При роботі двигунів на рідкому паливі в зоні подачі палива до місця згорання відбуваються процеси як випаровування розпиленого палива, так і зародження краплин окремих компонентів паливної суміші. Все це впливає на коефіцієнт корисної дії двигунів. Описані суто практичні потреби зумовлюють інтенсивні дослідження кінетики утворення нової фази.

§ 8. Швидкість росту нової фази

Після того, як утворились центри росту нової фази, кожен із них збільшує свої розміри і свою масу. Закони росту цих

центрів суттєво залежать від умов, в яких перебуває кожен із них. Ми розглянемо найпростішу ситуацію, коли центри росту рідини знаходяться в однокомпонентній пересиченій паровій фазі, температура і тиск якої витримуються постійними. Оскільки конденсаційний ріст краплини і конденсація на плоскій поверхні за вказаних умов описуються однаково, то ми спочатку розглянемо швидкість конденсації на одиницю плоскої поверхні рідини, над якою знаходяться молекули тільки тієї ж самої речовини і створюють пересичену пару.

Очевидно, що швидкість конденсації $Z_{\text{кон}}$ (число молекул, які конденсуються на одиниці поверхні рідини за одиницю часу) повинно визначатися числом молекул пари, що удараються об одиницю поверхні рідини, помноженим на коефіцієнт конденсації, тобто:

$$Z_{\text{кон}} = \alpha \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \alpha \frac{1}{4} \frac{P_n}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{\alpha P_n}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad (8.19)$$

де P_n – тиск насичення при заданій температурі.

Цей вираз дає істотно завищену швидкість конденсації, і зрозуміло, чому. Справа в тому, що тут не враховано зворотний процес – процес випаровування. Точне і строге обчислення швидкості цього процесу має значні труднощі. Тому часто обчислюють швидкість випаровування, використовуючи принцип динамічної рівноваги, тобто, припускаючи, що при фазовій рівновазі $Z_{\text{вип}} = Z_{\text{кон}}$. Тоді:

$$Z_{\text{вип}} = \frac{\alpha P_n}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad (8.20)$$

Припускаючи, що порушення рівноваги ніяк не впливає на швидкість випаровування $Z_{\text{вип}}$, легко знайдемо результуючий ефект:

$$Z = Z_{\text{кон}} - Z_{\text{вип}} = \frac{\alpha (P_p - P_n)}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad (8.21)$$

Цю формулу вперше одержав *М. Кнудсен*. Її називають ще формулою *кінетичного випаровування*, або формулою *конденсаційного росту*, оскільки вона описує обидва протилежні процеси. Дійсно, знак Z обумовлюється знаком різниці $P_p - P_n$. При $P_p > P_n$ буде мати місце кінетична конденсація, а при $P_p < P_n$ буде мати місце кінетичний режим випаровування. Ця формула непогано описує експериментальні результати. Щоправда, для повного узгодження теорії з дослідом доводиться кожній конкретній рідині приписувати своє значення α . Для більшості речовин $\alpha \approx 1$, а от для практично важливої рідини – води – різні експериментатори отримують дуже різні значення для її коефіцієнта конденсації.

Якщо застосувати *формулу Кнудсена* для описання зміни розміру (конденсаційного росту або випаровування) краплини рідини, то, очевидно, для зміни її маси M з часом t можна записати:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\alpha(P_n - P_n)}{\sqrt{2\pi mkT}} 4\pi R^2 m, \quad (8.22)$$

де m – це маса однієї молекули.

З іншого боку та ж сама похідна дорівнює:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\rho_p \frac{4}{3} \pi R^3 \right) = 4\pi \rho_p R^2 \frac{dR}{dt}.$$

Прирівнявши ці вирази, знаходимо:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\alpha(P_n - P_n)}{\sqrt{2\pi mkT}} \frac{m}{\rho_p}. \quad (8.23)$$

Ця величина є швидкістю зміни радіуса краплини. Вона є сталою величиною при $T = \text{const}$ і $P_n = \text{const}$. Отже, при кінетичному режимі конденсаційного росту або випаровування за умов, коли забезпечується ізотермічність і ізобарність, радіус краплини R повинен лінійно змінюватись з часом t :

$$R = R_0 \pm a(t - t_0). \quad (8.24)$$

Саме цю ознаку, звичайно, і використовують як критерій реалізації кінетичного режиму.

§ 9. Вплив домішок на фазові переходи рідина-пара в однокомпонентних системах

Будь-яку сторонню домішку до хімічно чистої речовини, звичайно, розглядають як другу компоненту.

Наявність другої компоненти впливає на всі характеристики процесу фазового перетворення – і на кінетику його протікання, і навіть на фазову рівновагу. Залежно від природи другої компоненти, або точніше, від характеру взаємодії молекул другої компоненти з молекулами першої (основної) компоненти розрізняють такі граничні випадки розміщення другої компоненти в двофазній системі *рідина-газова фаза*:

- 1) друга компонента знаходиться тільки в паро-газовій фазі;
- 2) друга компонента розміщується тільки в рідині;
- 3) друга компонента зосереджена майже виключно на границі поділу фаз;
- 4) друга компонента знаходиться і в рідині, і в паро-газовій фазі, і на поверхні.

В останньому (четвертому) випадку ми маємо справу з типовою ситуацією фазового переходу в двокомпонентній системі, коли компоненти розчиняються одна в одній частково або повністю. Цей випадок буде розглянуто нижче.

Третій випадок стосується впливу поверхнево активних речовин (ПАР) на фазове перетворення. За сучасними уявленнями, наявність ПАР не впливає на фазову рівновагу, а проявляється і в кінетиці зародження, і в кінетиці росту нової фази, змінюючи значення коефіцієнта конденсації α . Здебільшого поява другої компоненти на границі поділу рідина-пара зменшує коефіцієнт конденсації, але трапляються випадки, коли він зростає.

Коли друга компонента знаходиться тільки в паро-газовій фазі, то її, звичайно, називають *стороннім газом*. Цей сторонній газ дещо змінює місце розташування фазової рівноваги на діаграмі стану (тобто значення параметрів P , V , T), але ця зміна є незначною, і тому вплив на фазову рівновагу є неістотним. А от зовнішній вплив присутності стороннього газу на характер протікання навіть квазістатичного фазового перетворення може бути досить істотним.

Проілюструємо це на прикладі поведінки однієї і тієї ж двофазної системи рідина-паро-газова фаза в двох різних ситуаціях: у випадку замкнутої системи і відкритої системи.

На рис. 8.17 схематично показано замкнуту двофазну систему, в якій над чистою (однокомпонентною) рідиною знаходиться паро-газова суміш. Нехай з метою спрощення міркувань для розглядуваної паро-газової суміші виправдовується закон *Дальтона*, згідно з яким сумарний тиск суміші газів дорівнює алгебраїчній сумі парціальних тисків:

$$P_{\Sigma} = P_{\text{н}} + P_{\text{ст. г.}},$$

де P_{Σ} – сумарний тиск паро-газової фази, $P_{\text{н}}$, $P_{\text{ст. г.}}$ – парціальні тиски насиченої пари чистої речовини та стороннього газу.

При підвищенні температури такої системи буде збільшуватись тиск стороннього газу $P_{\text{ст. г.}}(T)$ приблизно за законами ідеальних газів. Буде також зростати і тиск насиченої пари приблизно за за-

коном $P_{\text{н}} = Ae^{\frac{L}{RT}}$. Отже, зростатиме і сумарний тиск. Він завжди перевищуватиме тиск насиченої пари, взятої для дослідження рідини. Таким чином, процес кипіння в такій ситуації ніколи не реалізується (саме це спостерігається при нагріванні рідин у закритих посудинах).

Зовсім інша ситуація складається при нагріванні відкритої двофазної системи, коли, наприклад, над поверхнею чистої рідини, крім її насиченої пари, є ще повітря, яке створює атмосферний

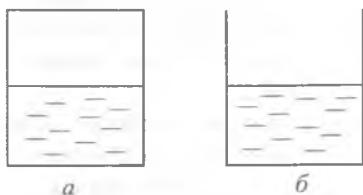


Рис. 8.17. Двофазна система рідина-паро-газова фаза: *a* – в умовах замкнутості системи; *б* – в умовах відкритості на атмосферу системи

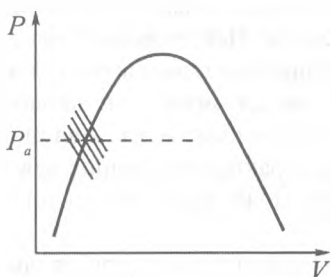


Рис. 8.18. Нагрівання відкритої системи (рідини), яка знаходиться під дією постійного тиску оточуючої її атмосфери

ти як ізобарний перехід з однієї ізотерми на іншу ізотерму (рис. 8.18). Звичайно, при цьому над поверхнею рідини співвідношення числа молекул пари і стороннього газу в одиниці об'єму буде змінюватись.

В результаті такого ізобаричного нагрівання рідини ми врешті-решт приходимо у точку перетину ізобари з кривою співіснування. Тепер біля поверхні рідини буде тільки її насичена пара з тиском $P_n \approx P_\infty$, тобто рівним тиску в оточуючій атмосфері. Якщо спробувати ще підігріти рідину, то, прямуючи і далі по ізобарі, потрапимо в область метастабільних станів рідини. Як нам відомо, рано чи пізно в такій рідині з'являться зародки парової фази. При рівномірному прогріванні рідини самодовільне зародкоутворення пари буде спостерігатись в усьому об'ємі рідини, що є кипінням у «чистому вигляді». Оскільки спонтанне зародження відбувається тим швидше, чим далі ми заглибимось у метастабільну область, то відповідне перегрівання, як правило, закінчується вибухоподібним закипанням. Щоб уникнути такої неприємної події при нагріванні досить чистих рідин, у них спеціально вводять пористі речовини, які полегшують зародкоутворення при незначних вторгненнях у

тиск P_a (рис. 8.17б). При низьких температурах і малих значеннях тиску насичення $P_\Sigma = P_a + P_n \approx P_a$, і, фактично, рідина знаходиться під зовнішнім атмосферним тиском. Якби б цей тиск був створений за допомогою поршня в циліндрі, то було б цілком зрозуміло, що процес нагрівання рідини описується точкою, яка переміщується по ізобарі (бо $P_\Sigma = P_a + P_n$ мусить дорівнювати тиску в оточуючому середовищі), і ця точка спочатку не належить кривій співіснування. Ми маємо двокомпонентну двофазну відкриту систему, в якій рідина і парогазова фази співіснують, не будучи в стані строгої рівноваги. Але умовно, з метою спрощення дію стороннього газу можна трактувати відносно однокомпонентної рідини, як дію поршня. З цим застереженням процес нагрівання рідини можна трактувати

метастабільну область. Симуляторами кипіння часто є також стінки посудини і розчинений у рідині газ.

За нинішнім станом розвитку науки, сторонній газ не впливає на кінетику зародження нової фази, якщо тільки його молекули не виступають в ролі центрів конденсації. Але наявність його істотно впливає на кінетику росту нової фази. При значній конденсації стороннього газу його молекули перешкоджають кінетичним механізмом молекулам основної речовини досягати поверхні центра росту рідини. Замість кінетичного підходу молекул пересиченої пари до поверхні рідини з'являється дифузійний механізм їх транспортування. Зазвичай для обчислення швидкості росту кожної окремої краплини роблять припущення, що навколо неї поле концентрацій є сферично-симетричним. Тоді через будь-яку сферичну поверхню, що є концентричною з поверхнею краплини, за законом Фіка буде здійснюватись перенос часточок:

$$\Delta N = -D4\pi r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \Delta t, \quad (8.25)$$

де ΔN – число часточок пари, що проходять через сферичну поверхню радіуса r ; n – чисельна концентрація молекул пари на відстані r від центра краплини; D – коефіцієнт дифузії молекул пари у паро-газовій суміші, t – час.

При реалізації стаціонарної дифузії потік частинок Y буде постійним:

$$Y = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{dN}{dt} = \text{const.} \quad (8.26)$$

Записавши (8.25) у вигляді $dn = \frac{-Y}{D4\pi r^2} dr$ і взявши невизначений інтеграл, знаходимо:

$$n = \frac{Y}{D4\pi r} + C. \quad (8.27)$$

Константу інтегрування можна визначити з умови, що далеко від краплини ($r \rightarrow \infty$) концентрація пересиченої пари є заданою, $n = n_\infty$. Отже:

$$n - n_\infty = \frac{Y}{4\pi D r}. \quad (8.28)$$

Ця гіперболічна залежність $n = n(r)$ забезпечує притік речовини до краплини ($Y < 0$) при $n_\infty > n$.

Якщо вважати, що дифузійний механізм реалізується включно до $r = R$ і біля поверхні краплини $n = n_n$, то тоді $n_n - n_\infty = \frac{Y}{4\pi DR}$ або

$$Y = 4\pi DR(n_{\text{н}} - n_{\infty}). \quad (8.29)$$

Це формула *Ленгмюра – Максвелла*. Використовуючи (8.29), легко знайдемо закон зміни розмірів краплини з часом. Дійсно, пам'ятаючи, що $\frac{dM}{dt} = -Y$, а з іншого боку $\frac{dM}{dt} = \rho_p 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}$, прирівняємо ці значення і знайдемо:

$$\rho_p 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = 4\pi RD(n_{\infty} - n_{\text{н}}),$$

або

$$\frac{1}{2} \frac{d(R^2)}{dt} = \frac{D}{\rho} (n_{\infty} - n_{\text{н}}), \quad (8.30)$$

звідки випливає, що при дифузійному рості (або випаровуванні) краплини площа її поверхні ($S = 4\pi R^2$) змінюється лінійно з часом.

Дифузійний ріст (або випаровування) краплини здебільшого є більш повільним, ніж кінетичний. Саме тому в природних умовах нечасто реалізується стопроцентна вологість повітря. А якщо вона все ж виникає, то зникає поступово.

Нагадаємо, що вологість повітря характеризується, як абсолютною вологістю, яка вимірюється в грамах пари на кубічний метр, так і відносною вологістю. Остання визначається відношенням тієї маси пари, яка є, до тієї маси пари, що забезпечує стан насичення.

Для виміру вологості повітря використовуються спеціальні прилади – *гігрометри* і *психрометри*.

Таким чином, ми показали, що наявність сторонньої речовини, яка присутня лише в газовій фазі, обумовлює зміну механізму, за яким відбувається ріст крапель, що в свою чергу зумовлює зміну темпів їх росту. Вплив сторонньої речовини, що знаходиться тільки у рідині (наприклад, сіль розчинена у воді), ми розглядати не будемо.

§ 10. Фазові перетворення другого роду. Співвідношення Еренфеста

В основу своєї класифікації фазових перетворень *Еренфест* у 1933 р. поклав стрибкоподібну зміну похідних від термодинамічного потенціалу при фазових перетвореннях. Сам же термодинамічний потенціал $\phi(T, P)$ при будь-якому фазовому перетворенні залишається неперервним.

Згідно з класифікацією *Еренфеста* маємо такі визначення.

Фазовими переходами першого роду (Ф. п. I р.) називаються фазові перетворення, за яких перші похідні від термодинамічного потенціалу $\phi(T, P)$ змінюються стрибкоподібно.

Таким чином, стрибкоподібно змінюється ентропія $-s = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_P$.

питомий об'єм $v = \left(\frac{\partial \phi}{\partial P} \right)_T$. Оскільки $q = T(S_2 - S_1)$, то Ф. п. I р.

супроводжуються поглинанням або виділенням тепла.

Фазовими переходами другого роду (Ф. п. II р.) називаються фазові перетворення, за яких перші похідні від термодинамічного потенціалу $\phi(T, P)$ є неперервними, а другі похідні від термодинамічного потенціалу $\phi(T, P)$ (всі або деякі) змінюються стрибком.

Розглянемо, які ж термодинамічні величини пов'язані з другими похідними від термодинамічного потенціалу $\phi(T, P)$. Запишемо вирази для других похідних від ϕ, T, P .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} \right)_P &= - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \right] = - \frac{c_P}{T}, \\ \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2} \right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -v \left[- \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] = -v K_T, \\ \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial P} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \phi}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{v}{v} = v \alpha_P, \end{aligned} \quad (8.31)$$

звідки видно, що другі похідні від термодинамічного потенціалу $\phi(T, P)$ є пов'язаними з такими фізичними величинами:

1) з теплоємністю при постійному тиску $c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$;

2) з коефіцієнтом ізотермічної стисливості $K_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$,

3) з температурним коефіцієнтом об'ємного розширення $\alpha_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$.

Таким чином, Ф. п. II р. супроводжуються стрибкоподібною зміною однієї або декількох із величин: c_P, K_T, α_P . Нагадаємо, що при Ф. п. I р. ці величини ($c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$, $K_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$,

$\alpha_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$) дорівнюють нескінченності, оскільки при $P = \text{const}$ $dT = 0$, а при $T = \text{const}$ $dP = 0$.

До Ф. п. II р., звичайно, відносять:

1) *перетворення феромагнетика в парамагнетик при температурі Кюрі*. При нагріванні феромагнетика при певній температурі (в так званій *точці Кюрі*) відбувається перетворення феромагнетика в парамагнетик. Ця температура переходу залежить від тиску. Слід зазначити, що в цьому випадку не спостерігається співіснування феро- та парамагнітних станів речовини. При підході до точки *Кюрі* спостерігається різке зростання теплоємності C_p ;

2) *перетворення сегнетоелектрика в діелектрик*. При нагріванні сегнетоелектрика змінюються діелектричні властивості сегнетоелектрика. При певній температурі, що теж називається *точкою Кюрі*, відбувається втрата речовиною сегнетоелектричних властивостей. Речовина стає діелектричною;

3) *перетворення «порядок-розупорядкування» у бінарних твердих сплавах* (у двокомпонентних системах). При низьких температурах у сплавах існує повний порядок у розміщенні структурних одиниць. При нагріванні цей порядок порушується, і при досягненні «температури розупорядкування» він зникає. При температурі розупорядкування має місце зростання теплоємності C_p («аномалія C_p »);

4) *перетворення «провідник-надпровідник»*. Цей перехід спостерігається при зниженні температури (і досягненні температур, близьких до 0 K) і супроводжується різким зростанням провідності матеріалу;

5) *перетворення звичайного рідкого гелію HeI в іншу рідку модифікацію HeII*. Цей дивовижний Ф. п. II р. ми розглянемо дещо пізніше.

При Ф. п. II р. не відбувається розподілу на фази, цей перехід відбувається одночасно у всьому об'ємі речовини.

Рівняння *Клапейрона – Клаузіуса* (див. формулу (8.4)) у випадку Ф. п. II р. втрачає зміст, бо $s_2 - s_1 = 0$ і $v_2 - v_1 = 0$, при цьому дріб у рівнянні набирає невизначеного вигляду $\left(\frac{0}{0}\right)$.

Еренфест запропонував для опису ліній Ф. п. II р. інші співвідношення. Експериментальною основою для теорії Ф. п. II р. *Еренфеста* були дослід *Каніці* з вивчення змін властивостей ^4He вздовж так званої « λ -лінії». Для побудови теорії Ф. п. II р. *Еренфест* використав такий же прийом, який використовувався в термодинамічній теорії Ф. п. I р. Він звернув увагу на те, що відсутність стрибків у ентропії і об'ємі ($\Delta s = 0$, $\Delta v = 0$) на лінії Ф. п. II р. нагадує відсутність стрибка термодинамічного потенціалу ($\Delta \phi = 0$), що повинно мати місце при будь-якому типі фазового переходу. Тому із рівності *ентропій двох фаз* на лінії Ф. п. II р., тобто із $s_2(T_\lambda, P_\lambda) = s_1(T_\lambda, P_\lambda)$, навіть не знаючи явного вигляду функцій $s_2(T, P)$ та $s_1(T, P)$, можемо записати $ds_2(T_\lambda, P_\lambda) = ds_1(T_\lambda, P_\lambda)$, або

$$\left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P dT_\lambda + \left(\frac{\partial s_2}{\partial P}\right)_T dP_\lambda = \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P dT_\lambda + \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T dP_\lambda,$$

а в більш спрощеному вигляді:

$$\left[\frac{dP}{dT}\right]^\lambda = -\frac{\left(\frac{\partial s_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial s_2}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial s_1}{\partial P}\right)_T}. \quad (8.31a)$$

Цьому рівнянню *Еренфеста* можна надати ще такі форми запису:

$$\left[\frac{dP}{dT}\right]^\lambda = -\frac{\left(\frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial T^2}\right)_P}{\left(\frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial T \partial P}\right) - \left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial T \partial P}\right)} = -\frac{\Delta \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P}\right)}, \quad (8.32)$$

або

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]^\lambda = \frac{-\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)}{\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T} = \frac{-\frac{\partial}{\partial T}(\Delta s)}{\frac{\partial}{\partial T}(\Delta v)}, \quad (8.33)$$

або

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]^\lambda = \frac{\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{T}{T}}{-\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) \cdot \frac{v}{v}} = \frac{(\Delta C_P)^\lambda T^{-1}}{v \Delta \alpha_P} = \frac{\Delta C_P}{T v \Delta \alpha_P}. \quad (8.34)$$

Співвідношення (8.34) є першим співвідношенням *Еренфеста* для кривої фазової рівноваги другого роду. Воно являє собою диференціальне рівняння і зв'язує дві величини, які, за визначенням *Еренфеста*, повинні змінюватись стрибком (ΔC_P і $\Delta \alpha_P$).

Форма запису (8.32) дає змогу дати еренфестівське визначення Ф. п. II р. як таким квазістатичним змінам стану речовини, за яких стрибкоподібно змінюються другі похідні від термодинамічних потенціалів.

Використовуючи інші співвідношення *Еренфеста* (тут ми їх не наводимо), рівнянню (8.34) можемо надати такого вигляду:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]^\lambda = \frac{\Delta \alpha_P}{\Delta K_T}, \quad (8.35)$$

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]^\lambda = \sqrt{\frac{\Delta C_P}{\Delta K_T}}. \quad (8.36)$$

Отже, оскільки згідно з класифікацією *Еренфеста* при Φ . п. II р. другі похідні від термодинамічного потенціалу змінюються стрибком:

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \neq 0, \quad \Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right) \neq 0, \quad \Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} \right) \neq 0,$$

а другі похідні від термодинамічних потенціалів є пов'язаними із C_P , K_T , α_P (див. (8.30)), то ці величини при Φ . п. II р. мають стрибок неперервності, а саме:

$$\Delta C_P \neq 0, \quad \Delta K_T \neq 0, \quad \Delta \alpha_P \neq 0.$$

Для зіставлення теорії Φ . п. II р. з експериментом треба експериментально вимірювати стрибки ΔC_P , ΔK_T , $\Delta \alpha_P$ вздовж ліній фазових перетворень. Не обов'язково, щоб всі ці три величини при Φ . п. II р. змінювались стрибками одночасно. Для підтвердження теорії Φ . п. II р. достатньо одержати стрибок однієї з величин.

На цьому шляху виникають істотні труднощі. Чіткі стрибки ΔC_P (а також ΔK_T , $\Delta \alpha_P$) трапляються досить рідко. (Чітко видно стрибок $\Delta C_P \neq 0$ при переході провідник-надпровідник за умови нульового магнітного поля $H = 0$). Більш часто спостерігаються максимуми C_P , K_T , α_P або має місце прямування цих величин до нескінченності (∞), що нагадують за формою λ -залежності. Тому класифікація *Еренфеста* має обмежене застосування.

Зараз обговорюється питання про розширення термінології і введення поняття *неперервних фазових переходів*. Таким чином, теорія *Еренфеста* на сьогодні не є найбільш загальною класифікацією фазових перетворень.

§ 11. Фізичні властивості гелію

Упродовж тривалого часу газ гелій вважався «постійним», тобто газом, який не можна зрідити. Гелій був зріджений останнім з газів у 1908 р. *Камерлінг-Оннесом*, точніше була зрідженою суміш двох ізотопів ^4He та ^3He . Ізотопу ^3He в природі дуже мало, і тому зрідженою суміш майже повністю складалась із ^4He . Рідкий ^4He тепер широко використовується як криогенна рідина.

На рис. 8.19 представлено трьохмірну діаграму станів ^4He та проекції ліній фазових рівноваг на площині P – T . Із діаграми видно, що ^4He може існувати в газоподібному «г», твердому «к» та рідкому «р» станах. Гелій є єдиною речовиною, яка не твердне при нор-

мальному тиску. Гелій у твердому стані можна одержати лише при тисках, більших за 25 атм. Твердий гелій – прозора речовина без кольору, має щільно упаковану гексагональну структуру.

Характерною особливістю діаграми стану ${}^4\text{He}$ є відсутність на ній області співіснування твердого тіла і газу, тому на проекції P – T немає кривої сублімації, а також потрійної точки, тобто тверде тіло, рідина і газ ${}^4\text{He}$ не співіснують. Область співіснування рідини і газу на діаграмі станів позначено як « $p + z$ », вона охоплюється бінодаллю, яка на площині P – T зображається кривою 1 (кривою випаровування і конденсації).

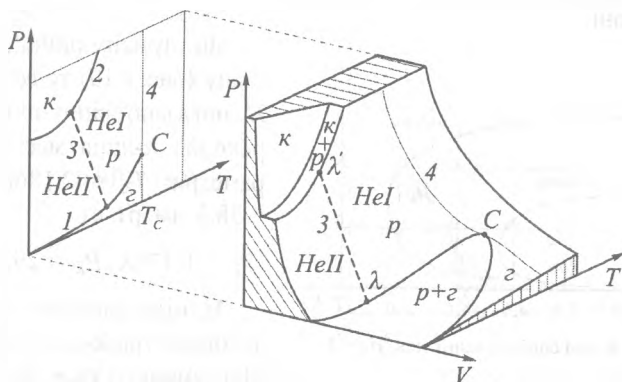


Рис. 8.19. Схематичне зображення об'ємної P, V, T діаграми ${}^4\text{He}$ та проекцій ліній фазової рівноваги на площину P – T : z, p, κ – області існування ${}^4\text{He}$ в газовому, рідкому та твердому станах; « $p + z$ » – область співіснування рідини та газу; « $\kappa + p$ » – область співіснування твердого тіла і рідини; 1 – крива випаровування (конденсації); 2 – крива плавлення (кристалізації); 3 – лінія λ -переходів HeI – HeII ; 4 – критична ізотерма, C – критична точка

Область співіснування твердого ${}^4\text{He}$ і рідини позначена як « $\kappa + p$ », а на площині P – T ця область зображається кривою 2 (плавлення і кристалізації). Лінія плавлення 2 при наближенні температури до абсолютного нуля ($T \rightarrow 0$) виходить на горизонтальну ділянку (тобто $(\partial P / \partial T)_{\text{пл}} \rightarrow 0$), що узгоджується із теоремою Нернста. У зв'язку з цим говорять, що процес плавлення ${}^4\text{He}$ при $T \approx 0$ носить чисто механічний характер у тому розумінні, що:

$$\Delta u = q + P\Delta v = T\Delta s + P\Delta v = 0 + P\Delta v = P\Delta v \neq 0.$$

У двофазній області співіснування рідини і насиченої пари ${}^4\text{He}$ поводить себе як звичайна рідина. На рис. 8.20 показано температурні залежності густин рідини і насиченої пари для двох ізотопів гелію ${}^4\text{He}$ і ${}^3\text{He}$. Ці залежності подібні, і відрізняються вони лише значеннями критичних параметрів. Критична точка ${}^4\text{He}$ характеризується дуже низькими значеннями критичних параметрів:

$$T_C = 5,20 \text{ K}, P_C = 2,26 \text{ атм (1718 мм. рт. ст.)}$$

В однофазній області рідкий ^4He існує в двох модифікаціях: HeI та HeII. Якщо рідкий HeI охолоджувати, то при певній температурі T_λ , яка називається λ -точкою, відбувається фазовий перехід другого роду. HeI переходить в іншу рідку модифікацію, що називається HeII, і має багато специфічних властивостей, які будуть викладені нижче. При подальшому зниженні температури ця нова модифікація HeII продовжує залишатись рідкою аж до температури абсолютного нуля. Таку унікальну властивість має лише HeII. Всі інші речовини при абсолютному нулі можуть знаходитись лише в твердому стані.

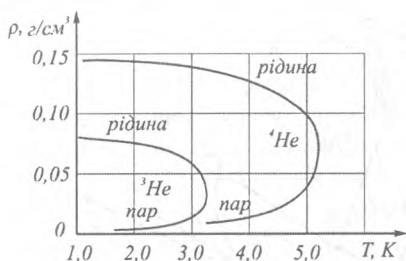


Рис. 8.20. Криві співіснування для ^3He і ^4He .

На тривимірній діаграмі стану (рис. 8.19) точками λ та λ' показано кінці лінії λ -переходів. λ -лінія має такі параметри: $T_\lambda = 2,186\text{ K}$, $P_\lambda = 38,3 \text{ мм. рт. ст.}$,

$$T_{\lambda'} = 1,778\text{ K}, P_{\lambda'} = 29,96 \text{ атм.}$$

Із підвищенням тиску P температура λ -переходу HeI–HeII зменшується. Фазові перетворення на λ -лінії не супроводжуються ні виділенням (або поглинанням) тепла, ні стрибкоподібною зміною об'єму. При цьому переході:

$$q = T\Delta s = 0, \Delta v = 0,$$

тобто ці перетворення не належать до фазових перетворень I роду, але стан системи і її властивості змінюються істотно. Саме ці перетворення *Еренфест* свого часу запропонував називати фазовими перетвореннями II роду.

Властивості HeII

HeII має ряд специфічних фізичних властивостей, які відрізняють його і від HeI, і від інших звичайних рідин.

1) На рис. 8.21а, б показано зміну густини і теплоємності рідкого гелію поблизу однієї із λ -точок, яка характеризується параметрами $T_\lambda = 2,186\text{ K}$, $P_\lambda = 38,3 \text{ мм. рт. ст.}$ Для порівняння на рис. 8.21в наведено діаграму гелію в координатах P – T . Характер фазового переходу HeI–HeII проявляється в наявності характерного зламу в температурній залежності густини $\rho(T)$ та в наявності аномалії теплоємності при T_λ . Зростання теплоємності C HeII при наближенні до T_λ як з боку менших температур, так і з боку більших температур відбувається за логарифмічним законом:

$$C \approx \ln(T - T_\lambda).$$

2) Найбільш характерною особливістю HeII є його надплинність (відкрита в 1938 р. *Каніцею П. Л.*). Розглянемо, як змінюється в'язкість рідкого ^4He зі зміною температури при ортобаричних умовах:

а) при $T > T_\lambda$ коефіцієнт в'язкості η рідини HeI слабко залежить від зміни температури T і має значення $\eta < 10^{-6}$ пуаз. Тут рідкий гелій є звичайною ньютонівською рідиною;

б) при $T < T_\lambda$ коефіцієнт в'язкості η рідини HeII різко зменшується при зменшенні температури. Виміри капілярним методом або методом вузької щілини дають для значення коефіцієнта в'язкості $\eta < 10^{-12}$ пуаз. Отже, в'язкість HeII у мільйон разів є меншою за в'язкість HeI. Класичні закони в'язкості для HeII не діють.

Слід зазначити, що надплинність HeII проявляється лише при протіканні через капіляри, пори та вузькі щілини. При вимірюванні в'язкості HeII методом крутильних коливань зануреного в рідину диску одержують такі ж затухання цих коливань, як і у HeI.

Ландау в 1941 р. запропонував теорію надплинності HeII, згідно з якою HeII складається із двох компонентів: нормального і надплинного. Сумарна густина HeII складається із густини нормальної складової ρ_n і надплинної $\rho_{\text{над}}$: $\rho = \rho_n + \rho_{\text{над}}$. В HeI $\rho_{\text{над}} = 0$ і властивості рідини HeI є нормальними. При зниженні температури T і перетині λ -лінії $\rho_n \rightarrow 0$ вся рідина стає надплинною. При русі HeII через тонкі капіляри, без тертя рухається надплинна складова. Під дією сил тертя нормальна складова рухається повільніше, ніж надплинна. Тому при вимірюванні η капілярним

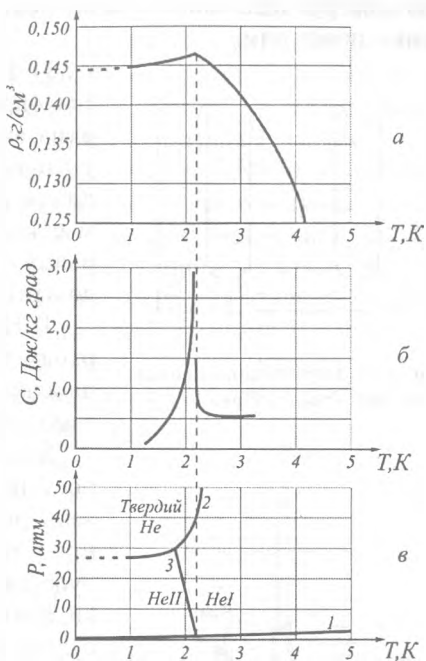


Рис. 8.21. Залежність фізичних властивостей гелію від температури: а – густина рідкого He поблизу Р-точки; б – теплоємність рідкого He поблизу λ -точки (крива має характерну форму, що нагадує грецьку літеру λ); в – діаграма стану He в координатах P, T , де 1 – крива випаровування; 2 – крива плавлення, 3 – лінія λ -точок.

методом рух надплинного компонента є швидким, а в методі коливань — повільним.

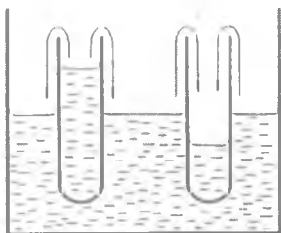


Рис. 8.22. Переповзання плівки HeII через край пробірки

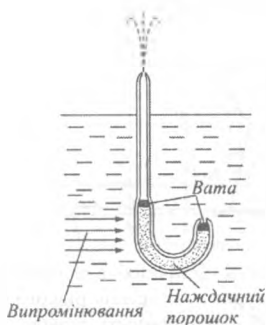


Рис. 8.23. Термомеханічний ефект (фонтан-ефект)

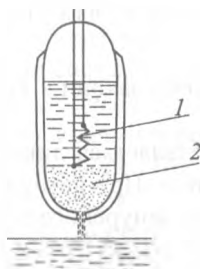


Рис. 8.24. Механокалоричний ефект: 1 — термометр опору, 2 — пробка із спресованого порошку

3) HeII має надзвичайно велику теплопровідність, яка у мільйони разів вища за теплопровідність HeI і у двісті разів більшою за теплопровідність міді. У HeII теплопровідність має конвекційний характер, тому в ньому не може підтримуватись сталою різниця температур.

4) HeII утворює на твердих поверхнях тонкі плівки, які надзвичайно швидко рухаються в бік зростання температури.

Якщо пробірку з HeII опустити в посудину з тим же HeII так, щоб рівень рідини в пробірці був вищим, ніж у посудині (рис. 8.22), то плівка буде переповзати через край пробірки, доки рівні рідини в пробірці і посудині не зрівняються. Якщо рівень рідини в пробірці буде нижчим, ніж у посудині, рух плівки відбуватиметься в протилежному напрямку.

5) В HeII мають місце так звані термомеханічний ефект (фонтан-ефект, рис. 8.23) і зворотний йому — механокалоричний ефект (рис. 8.24).

Термомеханічний ефект (фонтан-ефект) полягає в тому, що при підведенні тепла (шляхом опромінення) до нижньої частини трубки, заповненої порошком і зануреної в HeII, із її верхнього кінця б'є фонтан рідкого гелію. Ефект пояснюється виникненням течії HeII при створенні різниці температур: при нагріванні частина надтекучого компонента перетворюється в звичайну рідину, і для забез-

печення рівноваги надтекучий компонент прямує в бік нагрітої частини (осмос). Зворотний же потік малий через те, що для нормального компонента $\eta \neq 0$.

Механокалоричний ефект полягає в тому, що при швидкому витіканні гелію із посудини (рис. 8.24) температура всередині

посудини підвищується. Надтекучий компонент, що витікає, має нульовий коефіцієнт в'язкості ($\eta = 0$), нульову ентропію ($s = 0$) і температуру $T = 0$, а в посудині залишається нагрітий компонент.

Механокалоричний ефект використовується як метод охолодження. Він дає можливість досягати температури $T = 0,4 \text{ K}$.

б) В HeII можуть поширюватись дві звукові хвилі. Швидкості розповсюдження їх є різними. Одна з них є звичайною звуковою хвилею, пов'язаною з коливаннями густини (стисненням і розрідженням) – перший звук. У надплинній рідині є можливими коливання, в яких беруть участь як нормальна, так і надплинна складова, і рухаються вони назустріч одна одній, причому сумарний потік рідини є відсутнім. Рух такого типу, за якого нормальна і надплинна складова коливаються одна відносно одної, називається «другим звуком». Його ще пов'язують з розповсюдженням «концентраційних хвиль», які проявляються в коливаннях температури. Швидкість другого звуку істотно залежить від температури і описується формулою:

$$v_2 = S \sqrt{\frac{T \rho_{\text{над}}}{C \rho_n}}$$

де S – ентропія одиниці об'єму рідини, C – теплоємність (для рідини HeII $C = C_p = C_v$). (Існує ще третій і четвертий звуки).

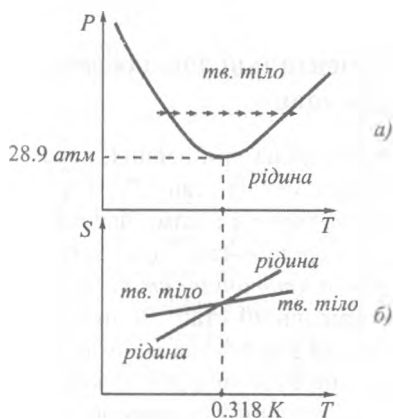


Рис. 8.24 (а, б). Крива плавлення а та температурна залежність ентропії б для He^3

відрізняються від властивостей He^4 . Гелій-3 не має надплинності: в'язкість He^3 необмежено зростає зі зниженням температури.

Цікавою особливістю He^3 є його крива плавлення, форму якої наведено на рис. 8.24а. Вона має мінімум при $P = 28,9 \text{ атм}$ і $T = 0,318 \text{ K}$. Лівіше мінімуму похідна $(\partial P / \partial T)$ є меншою 0, що обумовлюється

Ізотоп гелій-3 (He^3) був виокремлений у чистому вигляді пізніше, і тому він вивчений менш детально. Криву співіснування He^3 наведено на рис. 8.20 поруч із кривою співіснування He^4 . Із рис. 8.20 видно, що обидва ізотопи мають подібні криві співіснування, але критична температура He^3 має дещо нижче значення, а саме у He^3 $T_c = 3,33 \text{ K}$. Рідкий He^3 теж є незамерзаючою рідиною, але інші властивості He^3

специфікою взаємного розташування температурних залежностей ентропій рідкого і твердого гелію-3 (^3He) у стані їх співіснування (рис. 8.24б). При $T < 0,318\text{ K}$ ентропія рідини менша, ніж ентропія твердого тіла, що обумовлюється ефектом упорядкування ядерних спінів.

Така форма кривої плавлення обумовлює цікаву специфічну поведінку ^3He при ізобаричному нагріванні, коли фіксований тиск є більшим за мінімальний ($P \geq P_{\min}$). Спочатку рідина кристалізується при зростанні температури, і тільки потім плавиться, як звичайно це відбувається при $\lambda = T\Delta S > 0$ і $\Delta u = u_p - u_{\text{тв}} > 0$.

Специфічне і своєрідне взаємне розташування температурної залежності ентропії $S = S(T)$ рідини і кристалу при $T < 0,318\text{ K}$ приводить до можливості застосування стандартної схеми одержання низьких температур. Ізотермічне стиснення перетворює тверде тіло у рідину, а наступне адіабатне розширення дає перехід назад рідини у тверде тіло, який супроводжується зменшенням температури.

Можна одержати зниження температури T і при підвищенні тиску P та забезпеченні співіснування рідини та твердого тіла. Цей метод Померанчука дає $T = 0,001\text{ K}$.

До квантових рідин належать суміші ^3He і ^4He , які при поступовій зміні співвідношень компонентів утворюють неперервний перехід від фермі- до бозе-рідини.

§ 12. Ранні експериментальні дослідження критичного стану речовин

Кожна індивідуальна речовина при певних, характерних для даної речовини значеннях параметрів стану P_C , V_C , T_C перебуває у критичному стані. Критична точка з такими параметрами є кінцем кривої фазової рівноваги рідина-газ. Для того, щоб з'ясувати, що розуміють під терміном *критичний стан*, пригадаємо історію розвитку уявлень про критичний стан. Вони склалися не зразу. В жодній галузі фізики думка вчених так не змінювалась з часом про суть фізичних явищ, як це було при дослідженні критичного стану речовин, і нині з цього питання продовжуються дискусії. Це пов'язане із тим, що фізичні властивості речовин в околі критичної точки поводять себе специфічно, і їх важко досліджувати експериментально.

Критична точка відіграє важливу роль у питаннях теорії агрегатних станів речовини, а також при розв'язанні багатьох практичних задач. Роль критичних параметрів P_C , V_C , T_C для теорії газів частково вже була показана при розгляді закону відповідних станів. На істотну роль критичної температури T_C при дослідженні і

осмисленні результатів експериментального вивчення рідкого стану рідин вказував *Голик О. З.* У його працях зазначається, що критична температура грає роль параметра, який визначає розташування температурних залежностей (політерм) різних властивостей рідин. Для більшості властивостей, таких як густина, в'язкість, стисливість, ці закономірності досліджено поки що тільки експериментально. Для прихованої теплоти випаровування вдалося теоретично отримати аналітичну формулу температурної залежності, в яку дійсно входить критична температура T_c (див. формулу *Шиманського Ю. І.* (8.5)). Зіставлення висновків різних теорій фазових перетворень рідина-газ з експериментальними даними треба проводити перш за все поблизу критичної точки.

Практичний інтерес до вивчення критичного стану речовин пов'язаний з тим, що збільшення тисків і температур, при яких проводяться різні технологічні процеси, викликає в деяких випадках появу критичного стану речовин.

Всі дослідження поведінки речовини в критичній точці та її околі можна розбити на декілька етапів. Характерним для цих етапів є те, що кожен із них закінчувався певними досягненнями і «остаточними» висновками, але подальші дослідження приводили до критики цих висновків. Злети і крахи ідей постійно супроводжували дослідження в цій галузі.

Перший етап ранніх досліджень критичних явищ починається з відкриття критичного стану рідин *Каньяр-де-ля-Туром* у 1822 р. Критичний стан рідин *Каньяр-де-ля-Тур* відкрив певною мірою випадково. Він досліджував випаровування рідин при різних температурах. Щоб підвищити температуру, *Каньяр-де-ля-Тур* мусив експериментувати з запаяними трубками (спочатку це був ствол рушниці, а потім товстостінні скляні ампули). Він встановив, що при досягненні певної температури меніск у трубці зникає, і речовина існує в газоподібному стані.

Базуючись на цих результатах, *Фарадей* у 1823 р. поставив досліди зі зрідження газів, які раніше вважались так званими «постійними газами», тобто фізики не спостерігали їх переходу в рідкий стан.

У 1860 р. *Менделєєв Д. І.*, досліджуючи температурну залежність підняття рідин в капілярах, встановив, що поверхневий натяг рідин при підвищенні температури зменшується приблизно за лінійним законом (рис. 8.25). На основі аналізу та екстраполяції цих дослідних даних *Менделєєв* дійшов висновку про існування температури

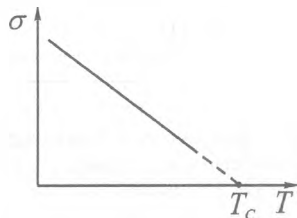


Рис. 8.25. Температурна залежність коефіцієнта поверхневого натягу

«абсолютного кипіння», вище якої рідина не може існувати і переходить у пар. Коефіцієнт поверхневого натягу при цій температурі дорівнює нулю ($\sigma = 0$).

У 1861 р. закінчив свої дванадцятирічні дослідження *Т. Ендрюс*, який вперше вивчив хід ізотерм речовини (CO_2) в широкому інтервалі тисків, об'ємів і температур (див. рис. 8.26). Із рис. 8.26 бачимо, що деякі ізотерми мають горизонтальну ділянку в певному інтервалі об'ємів. Цей інтервал об'ємів відповідає співіснуванню рідини і газу в термодинамічній системі. Саме *Т. Ендрюс* вперше встановив, що при підвищенні температури цей інтервал об'ємів системи зменшується з підвищенням температури і при деякій температурі зовсім зникає. Цю температуру він назвав *критичною точкою*. Пізніше цим терміном стали називати цілком певну точку (а не відповідну температуру) на тривимірній діаграмі стану. В критичній точці (в сучасному розумінні цього терміна) *Ендрюс* спостерігав явища, які описав *Каньяр-де-ля-Тур*. Аналізуючи одержані експериментальні діаграми, він розвинув вчення про неперервність газоподібного і рідкого станів, тобто вказав на можливість неперервного переходу від рідкої фази до газоподібної і прийшов до висновку, що газ і рідина являють собою «...далеко віддалені одна від одної форми одного і того ж стану речовини». Наскільки важливими вважав ці дослідні факти сам *Ендрюс*, можемо

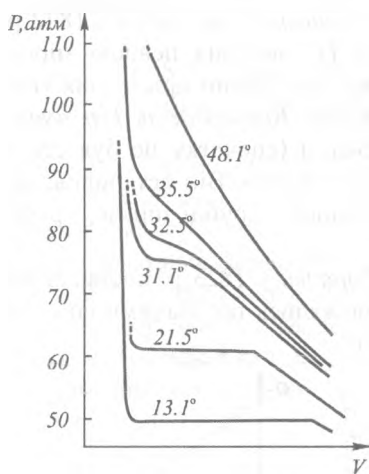


Рис. 8.26. Ізотерми Ендрюса для CO_2 . (Температуру у графіку вказана в градусах Цельсія)

побачити з одного його листа, в якому він писав: «Я дійсно починаю думати, що пані Природа нарешті стала прихильною до мене і обдарувала мене відкриттям більш високого порядку, ніж я міг будь-коли сподіватись».

Подальші експериментальні дослідження критичного стану речовини зосередились у Київському університеті, в якому у 1870–1886 рр. під керівництвом *Авенаріуса* працювали *Зайончевський*, *Павловський*, *Жук*, *Надеждин* і *Страус*.

Авенаріус звернув увагу на те, що при екстраполяванні експериментальних даних *Реньо* з дослідження температурної залежності теплоти випаровування до високих температур, можна знайти температуру, при якій внутрішня прихована теплота випаровування λ_i стає рівною нулю. Використовуючи екстраполяційну формулу:

$$\lambda_i = a + bT + cT^2, \quad (8.37)$$

де a, b, c – константи, і покладаючи $\lambda_i = 0$, *Авенаріус* обчислив критичні температури для деяких рідин. Обчислені значення узгоджувались з експериментальними даними, отриманими за методом *Каньяр-де-ля-Тура*.

Слід нагадати, що повна прихована теплота випаровування λ складається з двох доданків:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_v = \Delta u + P\Delta v, \quad (8.38)$$

де λ_i – теплота, пов'язана зі зміною внутрішньої енергії, λ_v – теплота, пов'язана зі зміною питомого об'єму.

На думку *Авенаріуса*, саме внутрішня теплота випаровування $\lambda_i = \Delta u$ зменшується до нуля. Природно було припустити, що λ_v стає рівною нулю при критичній температурі. Користуючись формулою *Клапейрона–Клаузіуса* $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сн}} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$, *Авенаріус* встановив, що:

$$\lambda_i = \lambda - P\Delta v = T\Delta v \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сн}} - P\Delta v = P\Delta v \left[\frac{T}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сн}} - 1\right]. \quad (8.39)$$

Умова $\lambda_i = 0$ могла бути досягнутою в трьох випадках:

1) при рівності питомих об'ємів рідини і газу:

$$[\Delta v]_{T=T_c} = [(v_l - v_g)]_{T=T_c} = 0; \quad (8.40)$$

2) при рівності нулевій дужки в (8.39), тобто при

$$\left[\frac{T}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сн}} - 1\right]_{T=T_c} = 0; \quad (8.41)$$

3) у випадку, коли одночасно виконуються такі рівності:

$$[\Delta v]_{T=T_c} = 0 \text{ і } \left[\frac{T}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сн}} - 1\right]_{T=T_c} = 0. \quad (8.42)$$

Авенаріус провів експериментальні дослідження температурних залежностей густини рідини $\rho_p = \rho_p(t)$ (тут $\rho_p = 1/v_p$) і газу $\rho_r = \rho_r(t)$ (тут $\rho_r = 1/v_r$), використовуючи метод *Юнга*, що полягав у такому.

Калібровану ампулу частково заповнювали рідиною, запаювали і нагрівали. Якщо рідини було залито багато, а об'єм, зайнятий газом, був малим, то при зростанні температури при деякій температурі t_i рідина заповнювала весь об'єм ампули V . Це відбувалось

завдяки тому, що зі збільшенням температури рідина розширюється. Знаючи масу залитої рідини m_1 , можемо знайти густину рідини при температурі t_1 : $\rho_{p, t_1} = \frac{m_1}{V}$. Змінюючи масу залитої рідини m ,

можемо виміряти всю криву $\rho_p = \rho_p(t)$. Якщо ж рідини залито мало, то рідина ні при якій температурі не зможе заповнити весь об'єм ампули. В результаті при нагріванні процес випаровування буде йти до того моменту, поки при деякій температурі t_2 вся рідина перейде в пару. В цій точці (*точці роси*) легко знайти густину пари

на кривій співіснування: $\rho_{g, t_2} = \frac{m_2}{V}$. Як і вище, варіюючи масу за-

литої рідини m , можемо виміряти всю криву $\rho_g = \rho_g(t)$. В дослідях *Авенаріуса* явище зникнення меніска посередині спостерігалось у деякому інтервалі заповнень ампули, і обидві криві температурних залежностей густин не зійшлись. На основі результатів цих дослідів *Авенаріус* деякий час помилково припускав, що при критичній температурі питомі об'єми рідини і пари не збігаються ($\Delta v \neq 0$). Але він швидко відмовився від цього припущення, коли його учень *Зайончевський* із значно більшою точністю показав, що при кри-

тичній температурі $\left[\frac{T}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{сп.}} \right]_{T=T_c} - 1 > 0$ (здебільшого дорівнює 7),

тобто має бути $\Delta v = 0$ при T_c .

В подальшому один із учнів *Авенаріуса* *Надеждін О. І.* сконструював прилад (*денсиметр*) для визначення критичних температур непрозорих речовин, який базувався на визначенні моменту, коли $\Delta v = 0$. Зіставлення критичних температур прозорих речовин, визначених за методом зникнення меніску і за методом *Надеждіна*, дали на той час задовільні результати. Щоправда, пізніше з'ясувалося, що метод *Надеждіна* повинен давати і дає дещо завищені значення *критичної температури*.

Київська школа фізиків зробила великий внесок у дослідження критичного стану речовин. На той час в основному співробітники Київського університету займались визначенням критичних параметрів і вивчали зв'язок їх з іншими властивостями тіл. Для визначення критичних тисків і об'ємів було розроблено оригінальні методи.

Приблизно в той же час (1873 р.) *Ван-дер-Ваальс* в Голландії запропонував своє знамените рівняння стану, за допомогою якого можна якісно описати особливості фазових перетворень рідина-газ та існування критичної точки.

На основі описаних вище експериментальних робіт та якісних висновків з рівняння стану реальних газів була сформульована так

звана класична теорія критичних явищ. Основні положення класичної теорії критичних явищ такі:

1) в критичній точці рідина і насичена пара стають повністю ідентичними, тобто всі їхні властивості (в тому числі і термодинамічні функції) стають рівними між собою, а саме:

$$\text{а) } \rho_p = \rho_n, \text{ б) } u_p = u_n, \text{ в) } S_p = S_n \text{ і т. д.};$$

звідки

$$\text{г) } \lambda_l = 0, \text{ д) } \lambda_v = 0, \text{ е) } \sigma = 0, \text{ при цьому зникає меніск};$$

2) поблизу критичної точки крива співіснування має куполоподібну форму, вершині кривої співіснування відповідає критична точка C ;

3) у критичній точці C критична ізотерма дотикається до кривої співіснування і має точку перегину, тобто:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \text{ і } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0.$$

У найпростішому випадку крива співіснування є параболічною, а критична ізотерма – кубічною.

Створенням класичної теорії критичних явищ завершується перший етап дослідження критичного стану речовини.

Другий етап починається з досліджень, результати яких поставили під сумнів справедливість класичної теорії. У 1880 р. *Рамзай* провів серію дослідів, щоб з'ясувати, чи існує рідина при критичній температурі і при температурах, що перевищують її. Досліджувана речовина вміщувалась в скляну запаяну з обох кінців вертикальну трубку, яка мала в середній частині звуження (рис. 8.27). При температурах, нижчих за критичну, рідина знаходилась у нижній частині трубки. Трубку нагрівали, аж поки не зник меніск. Потім її охолоджували, при чому в одних дослідах положення трубки не змінювали, а в інших – трубку перед охолодженням перевертали так, щоб раніше наповнений рідиною кінець був зверху. При охолодженні трубки в першому випадку рідина з'являлась в нижній частині трубки, а в другому – у верхній частині за умови, що охолодження проводили зразу ж після зникнення меніску і перевертання трубки. Якщо ж перед охолодженням перевернута трубка витримувалась довгий час при $T > T_m$, то після охолодження рідина з'являлась в обох потовщених частинах трубки.



Рис. 8.27. Амбула Рамзая

На основі цих дослідів *Рамзай* зробив висновок про існування рідини вище температури зникнення меніску і вважав, що критична

температура не збігається з температурою зникнення меніску, що його досліди суперечать класичним уявленням Ендрюса, і тільки через 14 років відмовився від цього твердження. Він говорив «...що вже не вірить у свої тодішні висновки і пожалкував би про надрукування своєї першої статті, якби б не втішався надією, що вона може служити маяком, здатним застерегти нових експериментаторів у тій же галузі від тих численних скель і мілин, якими вона усіяна...».

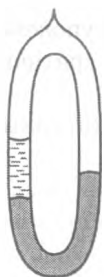


Рис. 8.28. Ампула Кальєте та Коллардо

До висновку про існування рідини вище критичної точки прийшли також Кальєте і Коллардо, експериментуючи з трубкою у вигляді витягнутої букви О (рис. 8.28). Знизу трубки знаходилась ртуть, досліджувана рідина вміщувалась в одне з «колін» приладу, в результаті чого рівні ртуті встановлювались на різній висоті. Згідно з класичними уявленнями при критичній температурі (яка збігається з температурою зникнення меніску) досліджувана речовина повинна рівномірно розподілитись по всьому об'єму, вільному від ртуті, і меніски ртуті повинні встановитись на одній висоті. В дійсності Кальєте і Коллардо спостерігали лише зменшення різниці висот рівнів ртуті. При охолодженні приладу рідина з'являлась в обох колінах, але у більшій кількості в тому «коліні», в якому вона знаходилась до нагрівання.

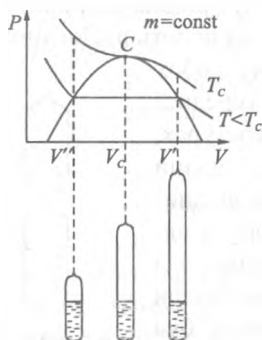


Рис. 8.29. В ампулах різного об'єму (V' , V_C , V'') при одній і тій же масі залитої рідини ($m = \text{const}$) при нагріванні меніск зникає: 1) при $T < T_C$ за рахунок повного випаровування рідини, у випадку $V' > V_C$; 2) посередині ампули при $T = T_C$ у випадку $V = V_C$; 3) при $T < T_C$ за рахунок розширення рідини, у випадку $V'' < V_C$

Голіцин висловив думку, що критичний стан взагалі не можна реалізувати, бо для цього потрібно дуже точно підібрати масу рідини в посудині. Рис. 8.29 ілюструє ідею Голіцина. Якщо нагрівати певну кількість рідини у великій ампулі, повне випаровування рідини відбудеться раніше, ніж буде досягнута критична температура, і зникнення меніска за рахунок вирівнювання густин рідини і пари не можна буде спостерігати. З іншого боку, при нагріванні тієї ж кількості рідини у малій ампулі теплове розширення приведе до того, що рідина повністю заповнить ампулу, перш ніж буде досягнуто критичної температури, отже, меніска і в цьому випадку не буде видно. Тому Голіцин вважав, що явище

зникнення меніска не можна розглядати як характерну ознаку критичної точки. Він пропонував знаходити критичну температуру, вимірюючи температурні залежності густини співіснуючих рідини і пари та відшукуючи точку злиття цих кривих.

Таким чином, у літературі в тій чи іншій формі почала з'являтися критика класичних уявлень про критичний стан речовини, яка в основному зводилася до двох положень:

- 1) температура зникнення меніску T_m не збігається з критичною температурою T_C , визначеною Ендрюсом та Ван-дер-Ваальсом;
- 2) рідина і газ можуть існувати вище критичної температури.

На захист класичної теорії критичних явищ виступив Столетов. Основна його думка зводилася до того, що розбіжності між теорією та експериментом зумовлені експериментальними похибками. Основними джерелами цих похибок він вважав недостатню чутливість ока до зміни показника заломлення (що заважало точному визначенню температури зникнення меніска) та відсутність термодинамічної рівноваги в системі при досліджах (Столетов О. І. припускав, що швидкість встановлення рівноваги поблизу критичної точки є малою, хоч безпосередніх даних про це ще не було). Як з'ясувалось з часом, останнє припущення виявилось цілком вірним, а основна гіпотеза про роль межі чутливості ока зазнала значних змін після робіт Гюї та врахування так званої критичної опалесценції.

У працях Гюї, які з'явилися наприкінці XIX ст., було враховано роль надзвичайно великої стисливості речовини поблизу критичної точки. Згідно Гюї велика стисливість повинна приводити до так званого *гравітаційного ефекту*. Суть його полягає в такому.

Як відомо, при підході до критичного стану рідина-пара ізотермічна стисливість речовини K_T теоретично прямує до нескінченності. Тому навіть невеликий тиск, який створюють верхні шари речовини на нижні виявляється достатнім для істотного збільшення густини нижніх шарів. Завдяки цьому в речовині при $T \approx T_C$ виникає надзвичайно різкий (порівняно з усіма іншими температурними умовами) перепад густин з висотою. Зазначимо також, що для встановлення стаціонарного розподілу густини по висоті при $T \approx T_C$ необхідно дуже довго термостатувати систему при цій температурі, оскільки з наближенням до T_C істотно зростає час встановлення рівноваги в термодинамічній системі.

Оцінімо зміну густини речовини з висотою при $T = T_C$, обумовлену гравітаційним ефектом. Згідно з барометричною формулою:

$$dP = -\rho g dz = -\frac{1}{v} g dz, \quad (8.43)$$

де dP – зміна тиску на висоті dz ; ρ – густина; g – прискорення сили земного тяжіння; v – питомий об'єм.

З іншого боку:

$$dP \approx \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv = - \frac{dv}{K_T v}, \quad (8.44)$$

де $K_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$ – ізотермічна стисливість, а $v = 1/\rho$ – питомий об'єм. Прирівнюючи (8.43) та (8.44), знаходимо:

$$\frac{d\rho}{dz} = g\rho^2 K_T. \quad (8.45)$$

За звичайних умов ($T \neq T_c$) значення K_T мале, і величиною $\frac{d\rho}{dz}$ нехтують. Поблизу критичної точки $K_T \rightarrow \infty$ і величина $\frac{d\rho}{dz}$ стає значною. Розрахунки *Гюї*, проведені з використанням рівняння *Ван-дер-Ваальса*, показали, що в ампулі висотою всього кілька сантиметрів можна чекати зміни густини до 10 %. Виходячи з цього, *Гюї* в рамках класичної теорії пояснив такі експериментальні факти:

- 1) можливість спостереження критичних явищ при некритичному заповненні ампули;
- 2) великий градієнт густини речовини при критичній температурі вздовж висоти ампули.

Скориставшись ідеями *Гюї*, можемо також легко пояснити завищені значення критичних температур, одержаних методом *Надеждіна*.

Столетов, ознайомившись з ідеями *Гюї*, визнав їх обґрунтованими. Роботами *Столетова* і *Гюї* закінчується другий етап історії досліджень критичного стану речовини, який почався з критики класичних уявлень, а закінчився їх тріумфом.

Третій етап вивчення критичного стану речовини розпочинається дослідженнями, спрямованими на експериментальну перевірку ідей *Гюї*.

Для цього необхідно було визначати не усереднені по висоті значення густин рідини і пари, а їх зміну по висоті ампули.

Історично першою експериментальною роботою, в якій було зроблено спробу виміряти локальні значення густини вздовж висоти ампули, була робота *Тайхнера*. *Тайхнер* помістив у скляну ампулу з досліджуваною речовиною невеликі скляні пустотілі кульки різної густини. Значення густини різних кульок були як більшими, так і меншими за значення критичної густини досліджуваної речовини. При температурах, нижчих від критичної, всі кульки

плавали на поверхні рідини (в області меніска). При досягненні температури зникнення меніска і при вищих температурах скляні кульки розподілялись по всій висоті трубки. Це фактично підтверджувало ідею Гюї. На жаль, Тайхнер обмежився тільки якісними результатами і не побудував навіть кривих розподілу густини речовини з висотою. Подібні напів'якісні результати були отримані також Камерлінг-Оннесом і Фабіусом.

Систематичні дослідження локальних значень густини речовини поблизу критичного стану були розпочаті фізиками канадської школи на чолі з Маассом у 1931 р.

Для вимірювання густини застосовувались так звані флотаційні терези (рис. 8.30), які розміщували в запаяній ампулі з досліджуваною речовиною. Головною частиною терезів був поплавок, підвішений на кварцовій спіралі. Густину речовини в місці розташування поплавка визначали за величиною розтягу спіралі. Положення поплавка можна було змінювати, переміщуючи за допомогою магніту залізне осердя протизваги, прикріпленої до другого кінця срібної нитки, перекинutoї через блок.

Нагріваючи ампулу при температурі зникнення меніска, Маасс виявив стрибок густини там, де зникав меніск. Подібний стрибок спостерігався в цьому ж місці і при вищих температурах. Нижче і вище цього місця густина речовини мало змінювалась з висотою, і на цей ефект Маасс не звернув уваги. Внаслідок цього в наступних дослідженнях він не повертався до питання про розподіл густини речовини з висотою, вважаючи його вирішеним, і зосередив свою увагу на температурній залежності густини. За його даними стрибок густини зменшувався до нуля при досягненні температури T_c , більшої за температуру зникнення меніска T_m , і цю температуру T_c він вважав критичною.

Таким чином, Маассом знову були поставлені під сумнів класичні уявлення про критичний стан речовини. Маасс ввів поняття про «критичну область», яка займала на осі температур відрізок між T_m і T_c .

Роботи Маасса в свій час вважалися бездоганними, а його висновки — остаточними. На базі цих дослідів було створено статистичну теорію критичної області Генперт–Майер, згідно з якою хід ізотерм в околі критичної точки має вигляд, представлений на рис. 8.31. Із цього малюнка видно, що критична ізотерма

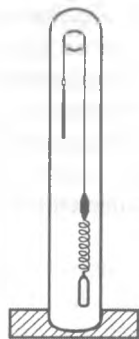


Рис. 8.30. Флотаційні терези Маасса для визначення локальних значень густини

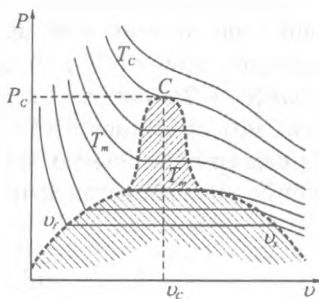


Рис. 8.31. Графік залежності тиску від об'єму при різних температурах поблизу критичної області, що демонструє теорію існування критичної області

T_C , яка відповідає рівності густин рідини і пари, іде вище за ізотерму T_m , яка відповідає зникненню меніска. Між ними розміщується різко окреслена критична область. Самі ізотерми між T_m і T_C не мають різких зломів (як при перетині кривої співіснування), а йдуть плавно.

З часом виявилось, що більшість результатів *Маасса* була помилковою. Причина полягала у тому, що, завдяки великим розмірам поплавка, фактично вимірювалась деяка середня густина, а не локальні її значення. Крім того, вимірювання проводилися за відсутності термодинамічної рівноваги в системі, що обумовлювало *гістerezисні явища*.

Подальші дослідження були перервані Другою світовою війною, і третій етап дослідження критичних явищ був завершений в післявоєнний період.

§ 13. Дослідження гравітаційного ефекту

Гравітаційний ефект у речовині поблизу критичної точки полягає у значній зміні різних фізичних властивостей (зокрема густини) вздовж висоти камери, що є зумовленим дією поля сил тяжіння при наявності великої стисливості речовини.

В цьому напрямі перш за все необхідно відмітити дослід *Вайнберга і Шнайдера* (1952 р.), які вперше одержали залежність розподілу густини ксенону з висотою при $T = T_m$ шляхом поширового вимірювання радіоактивності ^{127}Xe , який було домішано до звичайного нерадіоактивного ксенону. На жаль, ця залежність була лише якісною. Через недосконалість методики *Вайнберга і Шнайдер* не змогли встановити кількісний хід залежності $\rho = \rho(z)$.

З метою одержання кількісних закономірностей у розподілі густини з висотою при $T \geq T_m$ кількома дослідниками були використані різні оптичні методи. Зокрема *Массон і Мурей*, намагалися одержати криву $\rho = \rho(z)$, вивчаючи розсіяння світла. *Шмідт, Лорентцен і Пальмер* застосували різні оптичні схеми, за допомогою яких можна встановити зміну показника заломлення n з висотою z . За експериментальною залежністю $n(z)$ можна обрахувати залежність $\rho(z)$, використовуючи формулу *Лорентца – Лоренца*:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha = r, \quad (8.46)$$

де α – поляризованість молекул, μ – молярна маса, N_A – число *Авогадро*. Величину r називають *питомою рефракцією*. Незважаючи на те, що всі ці оптичні дослідження було проведено з великою ретельністю, всім їм був властивий один істотний недолік. При застосуванні формули (8.46) для обчислення густини значення

питомої рефракції r вважалося сталим, що викликало систематичну похибку і приводило до деформації експериментальних кривих розподілу густини з висотою.

Починаючи з 1951 р. в Україні на кафедрі молекулярної фізики Київського університету імені Тараса Шевченка під керівництвом *Голика О. З.* (а з 1961 р. – під керівництвом *Шиманського Ю. І.*) проводились систематичні дослідження фізичних властивостей рідин поблизу критичної точки рідина-пара. Цим були продовжені традиції Київської школи фізиків, створеної *Авенаріусом*.

Гриценко О. П. повторив досліди *Маасса*, сконструювавши подвійні флотаційні терези, подібні до маассівських, але і результати одержав подібні маассівським, а саме, гістерезиси густини при нагріванні та охолодженні досліджуваних речовин, стрибки густини при зникненні меніска. Вивчити розподіл густини речовини з висотою даним методом не вдалося.

У 1954 р. *Шиманською О. Т.* були започатковані кількісні дослідження гравітаційного ефекту в молекулярних рідинах. Було створено унікальну установку, в якій було об'єднано три незалежні методи, а саме: тіньовий метод *Теплера* для вимірювання градієнтів показника заломлення n , метод мініатюрних призм для виміру абсолютних значень n в двох точках камери з досліджуваною речовиною, флотаційний метод вільних мікропоплавків (мініатюрних пустотілих кульок), який є прямим методом вимірювання локальних значень густини і який дав змогу дослідити зміну питомої рефракції r з висотою при зміні температури.

За допомогою цієї установки було вперше продемонстровано гравітаційний ефект у молекулярних рідинах з високим значенням критичної температури, досліджено залежності n та ρ ряду індивідуальних речовин (бензолу, гексану, гептану, пентану, фреону-113) та розчинів у широкому інтервалі температур поблизу їх критичних точок. Було підтверджено класичні уявлення про існування єдиної критичної точки, експериментально спростовано уявлення про існування критичної області. Застосування цих трьох методів дало можливість усунути систематичні похибки при оптичних вимірюваннях густини в районі критичної точки, пов'язані з підстановкою у формулу *Лорентц – Лоренца* значень рефракції r при кімнатній температурі. Було проведено дослідження форми кривих співіснування рідина-пара, форми ізотерм та стисливість рідин в околі критичної точки. Вперше було одержано рівняння кривої співіснування бензолу від потрійної точки до критичної та кривих співіснування ряду речовин поблизу критичної точки.

На цій установці, окрім авторів цього підручника, прецизійні дослідження проводили їхні учні: *Завалін І. В.*, *Артюховська Л. М.*, *Басок Б. І.*, *Безручко І. В.*, *Безродна Л. А.*, *Грекова І. Г.*, *Олейнікова А. В.* Одержані результати виявились настільки ефективними і

важливими для розуміння суті фізичних явищ поблизу критичної точки, що заслуговують на окремий розгляд у підручнику.

Принцип тіньового методу *Теплера* полягає у візуалізації змін показника заломлення оптично неоднорідної речовини, яка знаходиться в камері з оптичними вікнами. Для реєстрації цих змін вимірюють кут відхилення променів, що пройшли через досліджуваний об'єкт. Цей метод дає змогу візуалізувати оптичні неоднорідності, не спричиняючи при цьому будь-якого суттєвого впливу на досліджуваний об'єкт, що є дуже важливим в зв'язку з необмеженим зростанням сприйнятливості речовини до зовнішніх впливів поблизу її критичного стану.

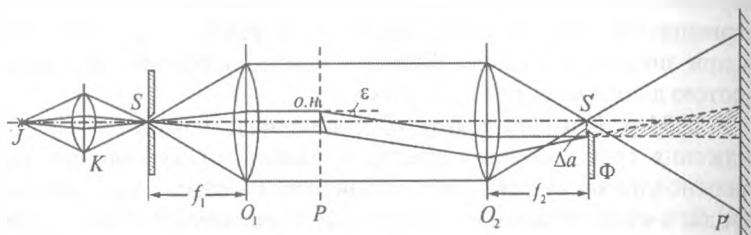


Рис. 8.32. Оптична схема тіньового методу *Теплера*

Принципову оптичну схему методу *Теплера* наведено на рис. 8.32. Світло, що випромінюється джерелом J , проходячи через конденсор K і щілину S , яка знаходиться у фокальній площині F об'єктива O_1 , після O_1 прямує паралельним пучком до об'єктива O_2 . У фокальній площині Φ об'єктива O_2 утворюється зображення щілини S , утворене оптичною системою, що складається із O_1 та O_2 . Далі світло падає розбіжним пучком на екран P' .

Якщо в площині Φ не міститься ніяких перешкод, а між O_1 та O_2 середовище є однорідним, то екран P' буде освітленим рівномірно.

З іншого боку, об'єktiv O_2 можна розглядати як окрему оптичну систему, яка створює на екрані P' чітке зображення будь-якого предмета, розташованого в площині P .

Об'єкт дослідження вміщується між об'єктивами O_1 і O_2 в площині P . В площині P' одержується дійсне зображення предмета. Якщо предметом дослідження є однорідна речовина, то в площині Φ ми одержимо зображення щілини, а в площині P' – рівномірно освітлене зображення площини P .

Для того, щоб легше зрозуміти принцип роботи методу *Теплера*, припустимо, що в площині предметів P знаходиться призмочка з малим заломлюючим кутом, розташована так, що її ребра є паралельними оптичній щілині S . Завдяки прозорості призмочки, її зображення на екрані P' буде ледь помітним, а будуть видними лише

контури ребер, які розсіюють світло. Контрастність зображення можна різко підвищити. Звернемо увагу на те, що та частина променів, яка проходить через призмочку, відхилиться на деякий кут ε і збереться у фокальній площині F , даючи додаткове зображення щілини S , зміщене відносно основного зображення щілини на деяку величину Δa . Якщо це додаткове зображення перекрити допоміжним екраном (він називається ножом *Фуко*) або ниткою, то промені, які відхилились призмочкою, не потрапляють на екран P' , і зображення призми на ньому буде затемненим. Саме таким чином досягається візуалізація оптичних неоднорідностей прозорих речовин.

Між величиною зміщення Δa додаткового зображення щілини відносно основного зображення і тангенсом кута ε відхилення променів призмочкою існує прямий зв'язок:

$$\Delta a = f \operatorname{tg}(\varepsilon) \approx f \varepsilon. \quad (8.47)$$

В свою чергу кут ε має зв'язок із заломлюючою дією призмочки.

Оптична неоднорідність не обов'язково повинна мати вигляд призми. Зокрема, наявність градієнта показника заломлення (не паралельного оптичній осі) викличе відхилення променів, і область середовища, в якій існує цей градієнт, може бути візуалізованою подібним чином.

Чутливість методу *Теплера* є високою. Цей метод дає змогу візуалізувати неоднорідності, що викликають відхилення променів на кут порядку $0.5''$. За допомогою методу *Теплера* можна візуалізувати навіть конвекційні потоки, обумовлені нагріванням повітря від руки.

Найпростіше кількісні виміри можуть бути проведеними тоді, коли із умов досліду відомо, що градієнт показника заломлення в оптичній неоднорідності спрямований перпендикулярно до оптичної осі, а сама оптична неоднорідність обмежена паралельними вікнами, які також перпендикулярні до оптичної осі. Саме такою оптичною неоднорідністю і характеризується речовина в критичному стані, яка знаходилась у камері з плоскопаралельними оптичними вікнами, перпендикулярними до променя. В цьому випадку кут відхилення променів на певній висоті z камери визначається формулою:

$$\varepsilon = w \frac{dn}{dz}, \quad (8.48)$$

де w – віддаль між двома скляними вікнами камери, де знаходиться речовина, $\frac{dn}{dz}$ – градієнт показника заломлення.

Оскільки значення градієнта показника заломлення поблизу критичної точки змінюється з висотою, то в фокальній площині F утворюється не одне додаткове зображення щілини, а цілий набір

таких зображень. Вводячи поступово, ніж Фуко (або нитку), можемо перекривати ці зображення і візуалізувати місця з різними значеннями $\frac{dn}{dz}$. Вимірюючи значення величин зміщення додаткових зображень щілини Δa для різних висот камери, можемо побудувати криву розподілу градієнта показника заломлення $\frac{dn}{dz} = f(z)$. Виходячи з формул (8.47) та (8.48), одержимо:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{\varepsilon}{w} = \frac{1}{fw} \Delta a, \quad (8.49)$$

тобто відносну зміну n з висотою.

Для визначення розподілу абсолютних значень показника заломлення n вздовж висоти камери необхідно знати абсолютне значення n в деяких місцях камери, значення, яке б було визначено іншим незалежним методом. Причому при $T > T_C$, коли $\frac{dn}{dz}$ змінюється неперервно з висотою, абсолютне значення n достатньо визначити хоча б в одній точці камери. А при $T < T_C$, абсолютне значення n треба визначити хоча б у двох точках камери (вище і нижче меніска).

Для цього в камеру з одного її боку було вмонтовано скляну плоско-паралельну пластинку, скошені грані якої утворювали дві мініатюрні призми у верхній та нижній частинах камери. Вимірювання відхилень додаткових зображень щілини, утворених променями, що пройшли крізь ці призмочки, дає можливість обчислити абсолютні значення показників заломлення внизу і вверху камери.

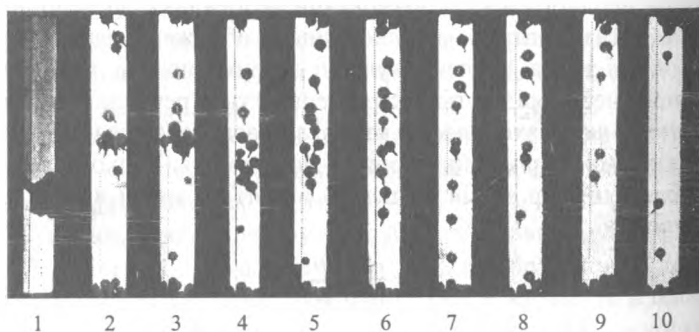


Рис. 8.33. Фотографії зображень внутрішнього об'єму камери з бензолом, на яких видно розподіл поплавків по висоті камери при 10 різних температурах: 1) $t = 20^\circ\text{C}$, 2) $\Delta T = (T - T_C) = -0,8\text{K}$; 3) $\Delta T = -0,1\text{ K}$; 4) $\Delta T = +0,2\text{ K}$; 5) $\Delta T = +0,5\text{ K}$; 6) $\Delta T = +0,8\text{ K}$; 7) $\Delta T = +1,4\text{ K}$; 8) $\Delta T = +1,9\text{ K}$; 9) $\Delta T = +2,9\text{ K}$; 10) $\Delta T = +5,3\text{ K}$

З фотографії на рис. 8.33 видно, що кожен із поплавків знаходився там, де густина речовини була рівною середній густині поплавка.

Використовуючи абсолютні значення n у нижній (на висоті z_1) та верхній (на висоті z_2) частинах камери, а також значення градієнта показника заломлення вздовж всієї висоти камери з речовиною, можемо обчислити значення показника заломлення на будь-якій висоті z камери за такими формулами.

Для рідини:

$$n_p = n_1 - \int_{z_1}^z \left| \frac{dn}{dz} \right| dz = n_1 - \int_{z_1}^z \frac{\Delta a}{fw} dz. \quad (8.50)$$

Для газу:

$$n_r = n_2 + \int_{z_1}^z \left| \frac{dn}{dz} \right| dz = n_2 + \int_{z_1}^z \frac{\Delta a}{fw} dz. \quad (8.51)$$

Точність визначення n складала $\Delta n = \pm 0,0001$.

За абсолютними значеннями показника заломлення n густину ρ визначали за допомогою формули:

$$\rho = \frac{1}{r} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (8.52)$$

де r – значення питомої рефракції, яка також залежить від температури.

Для визначення температурної залежності *питомої рефракції* поблизу критичної точки були проведені додаткові досліді із поплавками. Для дослідів виготовлялись і градувались такі поплавки, середні густини яких відповідали густинам досліджуваної речовини поблизу критичної точки. Відібрані поплавки поміщали у камеру разом з досліджуваною речовиною. Вони давали інформацію про локальні значення густини в місцях їх розташування.

Знаючи масштаб фотознімка, можна знайти розподіл густини речовини вздовж висоти камери. При цих же значеннях температури, крім фотографування камерою, проводились вимірювання градієнтів показника заломлення методом *Темлера* та абсолютних значень n у двох точках камери. Зіставлення проінтегрованих кривих градієнта n з даними по розподілу густини, одержаними методом мікропоплавків, дає можливість обчислити температурну і висотну залежності питомої рефракції r в області температур, близьких до критичної точки.

Такий наведений на рис. 8.33 розподіл поплавків (мініатюрних пустотілих кульок) вздовж висоти камери, відповідно з їхньою локальною середньою густиною, є наочним підтвердженням існування гравітаційного ефекту при температурах, близьких до критичної. Поплавки «висять» у камері як завгодно довго при фіксованій температурі і змінюють своє положення при зміні температури. На рис. 8.33 наведено фотографії розміщення поплавків у

камері з бензолом при декількох температурах, як нижчих, так і вищих за критичну. Видно, що при температурі, значно нижчій від критичної ($t = 20^\circ\text{C}$, фото 1), всі поплавки плавають на поверхні рідини, і невелика різниця в густині поплавків проявляється лише в глибині їх занурення. При температурах, близьких до критичної, але нижчих від неї (фото 2–3), коли в камері ще спостерігається меніск, більшість поплавків знаходиться поблизу поверхні рідини, але найлегші і найважчі уже відділилися від основної маси, що відображає зростання градієнта густини в камері. Після зникнення меніска, коли в камері реалізується найбільший градієнт густини (фото 5–7), поплавки майже рівномірно розподіляються по висоті камери, тобто вони відображають різку зміну густини речовини по висоті камери. При ще вищих температурах (фото 9–10) густина речовини в камері стає майже однорідною по висоті, градієнт густини значно зменшується, тому частина поплавків «тоне», інша частина «спливає» до верхньої частини камери, і тільки окремі поплавки «зависають» в проміжних положеннях.

Саме ці прямі виміри густини було використано при оцінці температурної зміни питомої рефракції бензолу.

Проведені дослідження показали, що значення питомої рефракції досліджуваних речовин не змінюється по висоті камери, але має слабку температурну залежність. Це враховувалось як при визначенні розподілів $\frac{d\rho}{dz}$, так і густини ρ вздовж висоти камери.

Зв'язок градієнта густини $\frac{d\rho}{dz}$ з градієнтом показника заломлення $\frac{dn}{dz}$ можна визначити шляхом диференціювання формули Лорентц – Лоренца (8.46), а саме:

$$\frac{2n(n^2 + 2) - 2n(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{dz} = r \frac{d\rho}{dz},$$

звідки:

$$\frac{d\rho}{dz} = \frac{6n}{r(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{dz}. \quad (8.53)$$

Підставляючи значення $\frac{dn}{dz}$ із формули (8.49), одержимо:

$$\frac{d\rho}{dz} = \frac{6n}{r(n^2 + 2)^2} \Delta a = A \Delta a, \quad (8.54)$$

де

$$A = 6n / r(n^2 + 2)^2 \omega f.$$

Таким чином, вимірюючи експериментально величину зміщення Δa додаткового зображення щілини відносно основного зображення, за допомогою формули (8.54) можемо одержати криву розподілу градієнта густини $d\rho/dz$ речовини з висотою.

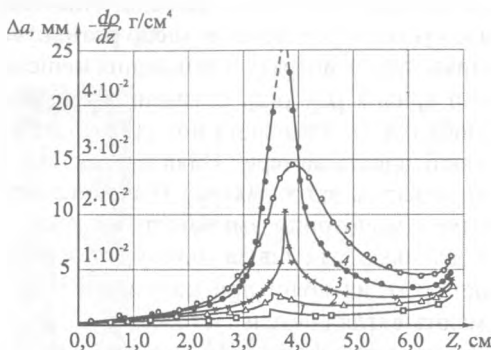


Рис. 8.34. Розподіл рівноважних значень градієнта густини ($d\rho/dz$) по висоті камери в гептані для 5 різних температур поблизу критичної точки: 1) $\Delta T = (T - T_c) = -1,73$ К; 2) $\Delta T = -0,76$ К; 3) $\Delta T = 0,39$ К; 4) $\Delta T = +0,06$ К; 5) $\Delta T = +0,45$ К

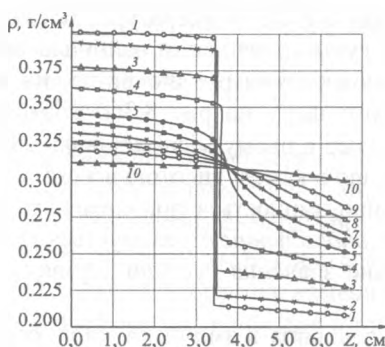


Рис. 8.35. Розподіл густини по висоті камери $\rho = \rho(Z)$ для бензолу в умовах термостатування при середній густині заповнення $\langle \rho_n \rangle = 0,3086$ г/см³ при різних температурах $\Delta T = (T - T_c)$: 1) $\Delta T = -3,12$ К; 2) $\Delta T = -2,43$ К; 3) $\Delta T = -1,26$ К; 4) $\Delta T = -0,51$ К; 5) $\Delta T = +0,40$ К; 6) $\Delta T = +0,82$ К; 7) $\Delta T = +1,32$ К; 8) $\Delta T = +1,81$ К; 9) $\Delta T = +2,69$ К; 10) $\Delta T = +9,24$ К

На рис. 8.34 наведено типовий вигляд таких кривих як для температур $T < T_m$, так і температур $T > T_m$. Як видно із рисунка, висотні залежності градієнтів густини при $T < T_m$ мають стрибки в місці розміщення меніска, а при $T > T_m$ хід цих кривих має неперервний характер. Інтегруючи ці криві, можемо знайти криві розподілу густини речовини вздовж висоти камери. (рис. 8.35).

В дослідях, проведених за допомогою методу *Теплера*, ні при температурі T_m , ні тим більше при вищих температурах не спостерігались стрибкоподібні зміни густини речовини. Для температур

$T \geq T_m$ криві $\rho = \rho(z)$ завжди показували монотонне і неперервне зменшення густини речовини з висотою, яке могло бути обумовлено тільки гравітаційним ефектом. При підвищенні температури величина перепаду густини речовини поступово зменшувалась, асимптотично спадаючи до нуля. При $T < T_m$, як і слід було чекати, спостерігається стрибок густини речовини в місці розташування меніска. Цей стрибок зникає при температурі зникнення меніска T_m .

Маючи набір кривих $\rho = \rho(z)$, одержаних для різних температур, можемо побудувати температурну залежність густини речовини на будь-якій висоті камери. Виявляється, що вигляд таких кривих істотно залежить від характеру теплового режиму досліду. Якщо температуру монотонно змінювати навіть з такою малою швидкістю, як декілька градусів за годину, то відповідні температурні залежності $\rho(t)$, виміряні при нагріванні і охолодженні, не збігаються, а мають вигляд петель гістерезису.

На рис. 8.36а наведено фотографію камери з гептаном, одержану авторами підручника після тривалого *термостатування* зразка при $T = T_m = T_C$, на якій чітко видно розміри критичного шару, а на рис. 8.39б наведено розподіл густини *гептану* по висоті камери $\rho = f(z)$ при цій же температурі. Зіставлення рис. 8.36а і 8.36б показує, що густина речовини найбільш швидко змінюється в області опалесцюючого шару, що виник на місці зникаючого меніска. Межі цього шару на рис. 8.36б відмічено пунктирними лініями. Похідна dp/dz в цьому місці дорівнює нескінченності. Безпосередньо видно, що в камері висотою всього в декілька сантиметрів густина речовини змінюється приблизно на 30 %, і критичний стан з *критичною опалесценцією* реалізується тільки на тій висоті, де реальне локальне значення густини дорівнює критичному значенню ($\rho = \rho_C$).

Таким чином, речовина в ампулі за умов, близьких до критичних, є дуже неоднорідною, і тому її не можна описати якимись усередненими термодинамічними параметрами, а слід окремо визначати параметри стану для кожного шару речовини. Очевидно, що всі точки, які відповідають станам різних шарів речовини при одній і тій же температурі, лежать на одній кривій. Ця крива називається *гравітаційною кривою*. По суті, вона є відрізком ізотерми (оскільки температура в камері підтримується сталою). На рис. 8.36б показано такий відрізок ізотерми, який відповідає критичній температурі ($T = T_C$). Зазначимо, що, залежно від заповнення ампули (тобто від усередненої густини речовини в ампулі), критичний стан може або реалізуватися в камері, або ні. При збільшенні заповнення камери (збільшенні середньої густини) перегин на гравітаційній кривій зміщується в бік більших значень z , і врешті-решт досягає верхньої межі камери, що робить спостереження критичних явищ неможливим. При зменшенні заповнення

камери (зменшенні середньої густини) перегин на гравітаційній кривій зміщується в бік менших значень z , і врешті-решт повне випаровування речовини настає раніше, ніж досягаються критичні умови. Наведені міркування пояснюють можливість спостереження критичних явищ у деякому інтервалі заповнень ампули, який залежить від висоти ампули.

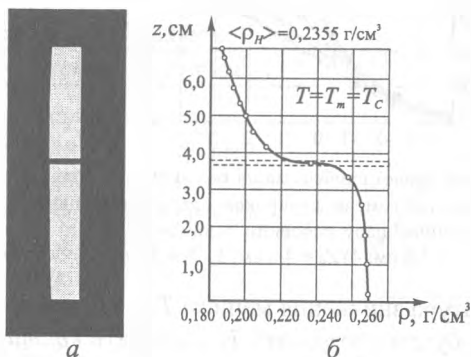


Рис. 8.36. Результати експериментального дослідження критичного стану гептану: а – зображення камери, на якому видно вузький опалесцюючий шар на місці зникаючого меніска при температурі $T = T_m = T_c$; б – критична ізотерма в координатах z, ρ , що демонструє розподіл густини по висоті камери ($\langle \rho_H \rangle = m/V_{\text{кам}}$ – середня густина заповнення камери гептаном)

Якщо при кожному значенні температури систему витримувати доти, доки в ній встановиться рівноважний стан, і на основі відповідних кривих $\rho = \rho(z)$ побудувати температурні залежності густини речовини $\rho = \rho(t)$, то за таких умов спостерігається однозначність функцій $\rho = \rho(t)$ для будь-якої точки камери (гістерезис є відсутнім). На рис. 8.37 наведено такі криві для п'яти значень z висоти камери. На цьому ж рисунку нанесено криву співіснування (температурна зміна густини в вузьких шарах речовини, які розташовані безпосередньо вище і нижче меніска). Ця крива співіснування має класичний параболічний вигляд. Вершина її знаходиться при $T_c = T_m$, тобто при $\Delta t = T_c - T_m = 0$.

Отже, на основі результатів експериментальних досліджень з вивчення поведінки густини речовини в широкому околі критичної точки і безпосередньо в критичному стані можна зробити такі висновки.

1. Підтверджено гіпотезу Гюї про існування значного гравітаційного ефекту в речовині біля критичного стану.

2. Рівноважний стан речовини поблизу критичної точки встановлюється дуже повільно. Достовірні результати можна одержати лише при ретельному довготривалому термостатуванні системи. Перемішування речовини в камері порушує в ній рівноважний стан.

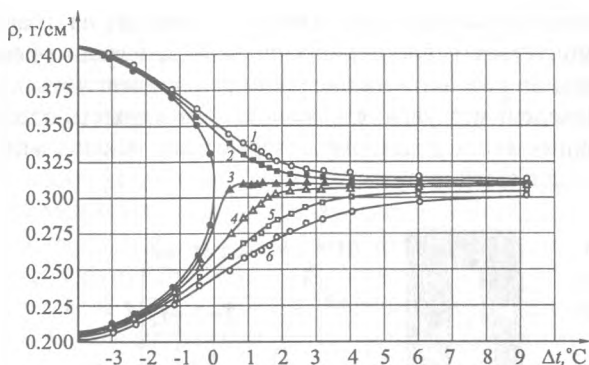


Рис. 8.37. Вершина кривої співіснування бензолу та температурна залежність густини на різних висотах камери в широкому інтервалі температур. Тут $\Delta t = T - T_C$, Z – висота розміщення шару речовини в камері відносно її дна: 1) $Z_1 = 0,2$ см; 2) $Z_2 = 0,6$ см; 3) $Z_3 = 3,8$ см; 4) $Z_4 = 4,6$ см; 5) $Z_5 = 5,8$ см; 6) $Z_6 = 6,7$ см.

3. Температура зникнення меніска T_m і є критичною. Цю температуру надалі будемо позначати T_C і називати *критичною*.

4. Завдяки наявності великого гравітаційного ефекту, критичний стан речовини при $T = T_C$ реалізується не у всьому об'ємі ампули, а лише у вузькому шарі на місці зникаючого меніска. Вище цього шару речовина, хоч і перебуває при критичній температурі, має густину меншу за ρ_C і знаходиться під меншим тиском, а в нижчих шарах речовина має густину, більшу за ρ_C , і тиск, більший за P_C .

Фактично, третій етап досліджень критичного стану речовин закінчився приблизно в 1960 році, і завершився він тріумфом класичних уявлень про критичний стан речовини.

Для робіт **четвертого етапу**, який триває і досі, характерним є розширення експериментальних методів досліджень, розширення теоретичних досліджень для пояснення фізичної суті критичного стану речовини та встановлення кількісних закономірностей зміни різних фізичних властивостей.

У 1967 р. Альохінім О. Д. разом з Шиманським Ю. І. для дослідження гравітаційного ефекту в рідинах було застосовано метод розсіяння світла. В цих дослідях пучок світла проходив у вертикальному напрямку вздовж осі камери, а розсіяння світла вимірювалось під кутом 90° на різних висотах камери, в якій під впливом гравітаційного поля встановлювався градієнт густини при підході до критичної точки. Було показано, що розсіяння світла на різних висотах камери відбувається по-різному. Для прикладу на рис. 8.38 наведено висотні залежності коефіцієнта екстинкції K фреона-113

при різних температурах. Коефіцієнт екстинкції $K = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I}$

пов'язується з коефіцієнтом розсіяного світла $R_{(90^\circ)} = \frac{I_{(90^\circ)}}{I_0} \frac{L^2}{V}$

простим співвідношенням:

$$K = \frac{16}{3} \pi R_{(90^\circ)},$$

тут I_0 – інтенсивність збуджуючого світла, $I_{(90^\circ)}$ – інтенсивність розсіяного світла під кутом 90° на відстані L від розсіюючого об'єму; V , I – послаблена інтенсивність світла, яке пройшло через розсіююче середовище товщиною l ; K – коефіцієнт екстинкції; $R_{(90^\circ)}$ – коефіцієнт розсіяного світла.

Із рис. 8.38 бачимо, що при температурі, найближчій до критичної $\tau = 1,9 \cdot 10^{-3}$, на кривій висотної залежності K спостерігається гострий максимум саме для шару, в якому $\rho = \rho_c$. Вище і нижче цього шару ефект розсіювання різко зменшується, вказуючи на те, що там речовина вже не знаходиться за критичних умов.

З 1967 р. Булавиним Л. А. разом з Шиманським Ю. І. для вивчення гравітаційного ефекту вперше було проведено досліди із застосуванням методу пропускання повільних нейтронів та їх розсіювання в досліджуваній речовині. В основу методу було покладено те, що когерентне розсіювання нейтронів викликається ядрами атомів речовини, і величина ослаблення пучка нейтронів може слугувати мірою густини речовини, через яку він пройшов. Методику досліджень було розроблено кафедрою молекулярної фізики Київського університету у співробітництві з Лабораторією нейтронної фізики Об'єднаного інституту ядерних досліджень (ОІЯД) (м. Дубна).

Нейтронний метод дослідження поведінки речовини поблизу критичної точки рідини-пара полягає в одержанні даних про профіль пропускання нейтронів по висоті зразка з подальшим розрахунком висотної залежності густини ρ речовини при різних температурах.

На основі досліджень гравітаційного ефекту цим методом було проаналізовано форму кривої співіснування, форму критичної ізотерми, поведінку ізотермічної стисливості вздовж критичної ізохори. Для прикладу на рис. 8.39 наведено залежність зведеної густини

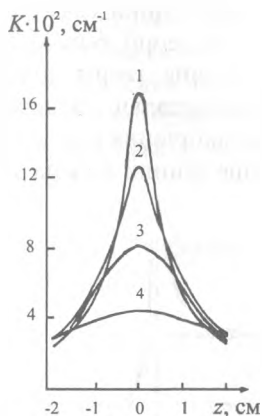


Рис. 8.38. Висотна залежність коефіцієнта екстинкції фреону-113 при різних приведених температурах $\tau = (T - T_c) / T_c$: 1 – $1,91 \cdot 10^{-3}$; 2 – $2,46 \cdot 10^{-3}$; 3 – $3,65 \cdot 10^{-3}$; 4 – $5,63 \cdot 10^{-3}$

$$|\Delta\rho^*| = |(\rho - \rho_c)/\rho_c|$$

зразка CO_2 від висоти $|\Delta z|$, відрахованої від шару речовини з критичною густиною.

Гравітаційний ефект спочатку намагалися пояснити на основі класичної теорії типу теорії *Ван-дер-Ваальса*. Швидко виявилось, що класична теорія спроможна лише якісно пояснити ці цікаві експериментальні дослідження.

На закінчення розділу про критичний стан речовини та критичні явища зупинимось ще на деяких моментах.

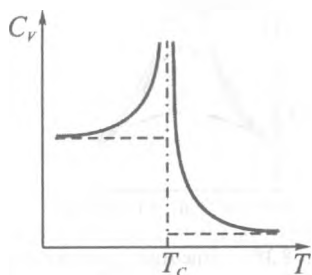


Рис. 8.40. Залежність ізохорної теплоємності C_V від температури T . Суцільною лінією показано реально спостережувану закономірність, а пунктиром – хід $C_V(T)$, що випливає із класичної теорії, зокрема теорії ван-дер-ваальсівського газу

Вражаючими виявились розбіжності між результатами обчислень ізохорної теплоємності та реальною її поведінкою при підході до критичної точки та при переході через неї (рис. 8.40). За класичною теорією у критичній точці мусить спостерігатися лише стрибкоподібне зменшення цієї теплоємності, що зумовлюється виключно закінченням існування двофазної рівноваги і зникненням теплоти випаровування. На рис. 8.40 класичний хід ізохорної теплоємності показано пунктирними лініями. Прецизійні вимірювання цієї характеристики дали змогу встановити її слабе розходження при підході до

критичної точки, яке в першому наближенні намагалися описати формулою:

$$C_V \sim |(T - T_c) / T_c|^{-\alpha},$$

де $\alpha \approx 0,1$.

Критичні явища рідина-пара спостерігаються також і у сумішах. У даному випадку вони розташовуються на деякій лінії у термодинамічному просторі, і це породжує специфіку критичних явищ у розчинах.

Відомими також критичні явища змішування (рідина-рідина), які спостерігаються у кінці двофазної області, що описує співіснування двох рідин із частковою взаємною розчинністю.

Незважаючи на явні відмінності вказаних критичних явищ, між ними є багато спільного. В останні роки виявилось, що суто термодинамічне описання не тільки всіх критичних явищ, а й усіх фазових перетворень другого роду при виборі відповідних для кожного явища термодинамічних характеристичних функцій є абсолютно тотожним. Ця ідея в науковій літературі одержала назву

гіпотези ізоморфізму. Завдяки повній подібності термодинамічних і навіть мікроскопічних описів фазових перетворень другого роду і критичних явищ, виникла можливість вивчати певні закономірності в тих системах, де більш просто реалізуються відповідні явища. Такими системами є рідини, в них є відсутніми різного роду внутрішні напруження, які в твердих тілах можуть заважати виявити досліджуваний ефект. Крім того, рідини можна досить легко очистити від різних домішок. Серед рідин є багато прозорих речовин, що дає можливість при їх дослідженні використовувати весь арсенал оптичних методів вимірювання.

§ 14. Сучасні проблеми досліджень фазових перетворень та критичних явищ

Проблеми Ф. п. I р. та Ф. п. II р. і тісно пов'язаних з ними критичних явищ продовжують залишатись одними із найбільш важливих, і в той же час найбільш складних у сучасній фізиці конденсованого стану речовини. Скрупульозні експериментальні дослідження поведінки речовин біля критичних точок стимулювали теоретиків розглянути цю проблему на новому рівні.

Становлення сучасної фізики фазових переходів і критичних явищ пройшло ряд основних етапів. Були розвинуті:

1) *феноменологічні теорії*,

до яких належать:

а) теорія *Ван-дер-Ваальса* для класичної однокомпонентної рідини;

б) теорія *Вейса* для феромагнетиків;

в) теорія упорядкування бінарних сплавів *Брегга – Вільямса*;

г) узагальнююча теорія – теорія «середнього поля» *Ландау*;

2) *модельні теорії*,

до яких належать:

а) двовимірні і тривимірні моделі *Ізінга*;

б) модель *Гейзенберга* та інші;

3) *теорія масштабної інваріантності* (теорія «скейлінгу»), або флуктуаційна теорія фазових переходів другого роду;

4) теоретичні підходи, які використовують у своїй основі ідеї та методи *ренормалізаційної групи та колективних змінних*.

Основні положення сучасної теорії фазових переходів другого роду були закладені *Л. Д. Ландау*. В його теорії фазовий перехід другого роду пов'язувався зі зміною *групи симетрії* фізичної системи. Для кількісного описання степеню порушення симетрії було введено фундаментальне поняття – *параметр порядку*. Прикладом параметра порядку в рідині поблизу критичної точки є різниця ($\rho - \rho_c$) між густиною та критичною густиною рідини; в феромаг-

нетику поблизу точки *Кюри* параметром порядку є M – магнітний момент одиниці об'єму. В теорії *Ландау* було використано два припущення: а) всі термодинамічні функції є аналітичними, б) флуктуації параметра порядку дуже малі. На жаль, припущення *Ландау* не витримали перевірки часом, але ця теорія непогано описує деякі випадки (низькотемпературні надпровідники, сегнетоелектрики та ін.).

Суть *флуктуаційної теорії* критичних явищ, що базується на гіпотезі масштабної інваріантності (скейлінга), полягає в такому:

1) поблизу критичних точок флуктуації параметра порядку досягають великих значень,

2) середній розмір флуктуацій, що описується радіусом кореляції r_c (єдиний характерний масштаб у системі), є значно більшим за середній розмір між частинками. Структура речовини в околі критичної точки нагадує «газ» крапель, розміри r_c яких збільшуються при наближенні до критичної точки. В критичній точці радіус кореляції r_c стає нескінченно великим. Це означає, що будь-яка частина речовини в точці переходу «відчуває» зміни, що відбуваються в інших частинах системи. Навпаки, за умов, які сильно відрізняються від критичних, флуктуації є статистично незалежними і випадкові зміни в даній точці зразка не впливають на інші частини системи.

Застосування теорії масштабної інваріантності (скейлінга) дало універсальні результати для всіх фазових переходів другого роду в термінах так званих *степеневих законів залежностей термодинамічних величин від температури, тиску, густини* і т. ін. *поблизу точок Ф. п. II р.* (або критичних точок). Показники степенів у цих законах називаються *критичними індексами* (або *критичними показниками*).

Визначимо поняття критичного показника, що описує поведінку деякої типової термодинамічної функції $y(x)$ поблизу критичної точки. Тут x – це безрозмірна величина, що характеризує ступінь віддалення від критичної точки (наприклад, за температурою $x = \tau = (T - T_c) / T_c$ або за густиною $x = (\rho - \rho_c) / \rho_c$). Нехай функція $y(x)$ є додатною і неперервною для малих x , і нехай існує границя:

$$\lambda = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln y(x)}{\ln x}. \quad (8.55)$$

Ця величина, позначена літерою λ , одержала назву *критичного показника степеня*. Він є пов'язаним з функцією $y(x)$ співвідношенням $y(x) \sim x^\lambda$. Типова термодинамічна функція дуже рідко має простий вигляд $y(x) = Ax^\lambda$. Звичайно, до члена Ax^λ додають поправочні члени, і функція $y(x)$ набирає вигляду:

$$y(x) = Ax^{\lambda_0} (1 + Bx^{\lambda_1} + \dots). \quad (8.56)$$

Поблизу критичної точки поведінка функції $y(x)$, що має вигляд многочлена, визначається головним чином її найбільшим доданком. Критичний показник λ можна визначити із графіка експериментальних даних у координатах $\ln y(x) - \ln x$ за нахилом прямої поблизу критичної точки.

Розглянемо, що саме характеризують основні критичні індекси в рідинах. Вони позначаються $\lambda = \alpha, \beta, \delta, \nu, \dots$ і стосуються залежностей теплоємності, густини, ізобарної стисливості і т. д. від температури або тиску.

Критичний індекс кривої співіснування β характеризує швидкість зменшення і прямування до нуля різниці густин ($\rho - \rho_c$) для рідини (або газу) при підході до критичної точки рідина-газ або рідина-рідина:

$$\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \sim |\tau|^\beta, \quad (8.57)$$

де $\tau = (T - T_c) / T_c$ — це зведена температура, яка показує, наскільки реальною є температура T системи і віддаленою від критичної температури T_c .

Індекс критичної ізотерми δ характеризує швидкість наближення тиску до критичного значення залежно від різниці густин ($\rho - \rho_c$) на критичній ізотермі:

$$\frac{P - P_c}{P_c} \sim \left| \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right|^\delta. \quad (8.58)$$

Індекс γ характеризує температурну залежність ізотермічної стисливості $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ поблизу критичної точки рідина-пара:

$$K_T \sim |\tau|^{-\gamma}. \quad (8.59)$$

Критичний індекс ізохорної теплоємності α характеризує залежність теплоємності C_V від температури при наближенні до критичної точки вздовж критичної ізохори:

$$C_V \sim |\tau|^{-\alpha}. \quad (8.60)$$

Критичний індекс радіуса кореляції ν характеризує температурну залежність радіуса кореляції r_c

$$r_c \sim \tau^{-\nu}, \quad (8.61)$$

де радіус кореляції r_c — це така відстань, у межах якої флуктуації параметра порядку виявляються сильно скорельованими.

У теорії масштабної інваріантності було встановлено ряд співвідношень між критичними показниками степені (критичними індексами):

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (8.62)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1), \quad (8.63)$$

$$\alpha = 2 - d\nu. \quad (8.64)$$

Перевірка висновків нових теорій є задачею експерименту. В останні роки при вивченні критичних явищ велика увага приділяється саме експериментальному визначенню критичних показників, які описують поведінку різних фізичних величин поблизу критичних точок з метою виявлення їх універсальності і встановлення класів універсальності.

Деякий час багато дослідників вважали, що для всіх речовин критичні показники степеня є однаковими, але пізніші експерименти не підтвердили існування такої універсальності.

В експериментах з дослідження гравітаційного ефекту поблизу критичної точки рідина-газ рівняння (8.57 – 8.59) в асимптотичній області набувають такого вигляду:

1) уздовж кривої співіснування

$$\frac{p - p_c}{p_c} = \pm B \tau^{\beta_0}, \quad (8.65)$$

2) уздовж критичної ізотерми ($\tau = 0$)

$$\frac{\partial p}{\partial z} = D \left(\frac{z - z_c}{z_c} \right)^{\frac{1}{\delta}}, \quad (8.66)$$

3) уздовж критичної ізохори

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \Gamma \tau^{-\gamma}, \quad (8.67)$$

де β , δ , γ – критичні індекси; B , D , Γ – амплітуди; z – висота досліджуваного шару речовини в зразку.

Таким чином, на основі експериментальних даних з висотних і температурних залежностей густини і градієнта густини в асимптотичному околі критичної точки, де є справедливими формули (8.65–8.67), можна визначити як значення критичних індексів β , δ , γ , так і відповідних амплітуд B , D , Γ .

Для описання більш широкого температурного інтервалу в асимптотичні масштабні рівняння потрібно ввести поправочні члени. Так, крива співіснування описується рівнянням:

$$\Delta p = \frac{p - p_c}{p_c} = \pm B \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + \dots, \quad (8.68)$$

де поправочні члени з парними індексами називаються неасимптотичними, а з непарними – асиметричними.

Існує декілька теоретичних моделей, в яких для опису кривої співіснування пропонуються певні значення показників степеня β_i (де $i = 0, 1, 2, 3, \dots$). Так, в моделі Купера:

$$\beta_i = \beta_0, 2\beta_0, 3\beta_0, 4\beta_0, \dots,$$

в моделі Гріна:

$$\beta_i = \beta_0, [\beta_0 + (\beta_0\delta - 1)], [\beta_0 + 2(\beta_0\delta - 1)], [\beta_0 + 3(\beta_0\delta - 1)] + \dots,$$

в моделі Вегнера:

$$\beta_i = \beta_0, 1 - \alpha, \beta_0 + \Delta, 1, \beta_0 + 2\Delta, 1 - \alpha + \Delta, \dots, 4\beta_0, \dots,$$

в моделі Чалого:

$$\beta_i = \beta_0, \beta_0 + v, \beta_0 + 2v, \beta_0 + 3v, \dots,$$

де $\Delta = 0,5$, $v = 0,63$.

У зв'язку з тим, що апіорі невідомо, яка саме область є асимптотичною, скільки і яких поправок слід включити в масштабне рівняння типу (8.68), а також зважаючи на необхідність точного визначення критичних параметрів T_C , ρ_C , апроксимація експериментальних даних розширеними масштабними рівняннями являє собою велику проблему. Аналіз експериментальних даних значно спрощується, якщо розділити рівняння (8.68) на два окремих рівняння, що описують симетричну і асиметричну частину кривої співіснування.

$$\frac{\rho_p - \rho_r}{2\rho_C} = B\tau^{\beta_0} + B_2\tau^{\beta_2} + B_4\tau^{\beta_4} + \dots; \quad (8.69)$$

$$\frac{\rho_p + \rho_r}{2\rho_C} = 1 + B_1\tau^{\beta_1} + B_3\tau^{\beta_3} + B_5\tau^{\beta_5} + \dots \quad (8.70)$$

Таке розділення симетричних і асиметричних членів формули для кривої співіснування (8.68) на два рівняння дає змогу зробити експериментальна методика визначення густин рідини і пари, описана в § 13, тому що в ній значення густин співіснуючої рідини та пари визначаються безпосередньо біля меніска при одному і тому ж значенні температури.

Задача визначення показників степеня і амплітуд у рівняннях (8.68–8.70) з уточненням значень критичної температури та критичної густини, якщо при цьому невідомо, яку кількість членів потрібно залишити в правій частині рівнянь (8.68–8.70), є непростою. Апроксимацію експериментальних даних можна проводити двома шляхами: або застосовувати фіксовані показники степеня, викори-

стовуючи значення, які пропонуються певними теоретичними моделями; або вважати ці степені вільними параметрами. Другий спосіб є, звичайно, більш складним, але більш об'єктивним.

Автори підручника вперше експериментально дослідили і знайшли рівняння кривої співіснування бензолу у всій області співіснування рідини і насиченої пари від потрійної точки до критичної ($4 \cdot 10^{-5} < \tau < 0,5$) в інтервалі температур $\Delta T = T_C - T_{tr} = 282,643$ К, де T_{tr} – температура потрійної точки бензолу.

На рис. 8.41 наведено експериментальну криву співіснування бензолу від потрійної точки до критичної, температурний хід діаметра кривої співіснування $(\rho_p + \rho_r)/2$ та різниці густин кривої співіснування $(\rho_p - \rho_r)$.

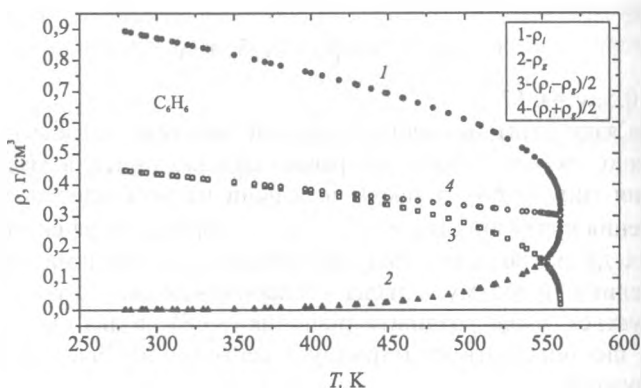


Рис. 8.41. Температурна залежність густин співіснуючих рідкої (1), газоподібної (2) фаз бензолу, їх піврізниць (3) та діаметра кривої співіснування (півсуми) (4). (Експериментальні дані авторів підручника)

При значеннях критичних параметрів $T_C = 561,793$ К, $\rho_C = 0,3006$ г/см³ в рівнянні (8.69), яке описує температурну залежність різниці $(\rho_p - \rho_r) / 2$, показники степеня і амплітуди мають такі значення:

$$\begin{aligned} \beta_0 &= 0,352 \pm 0,001, B_0 = 2,037 \pm 0,014, \\ \beta_2 &= 1,87 \pm 0,23, B_2 = -1,34 \pm 0,69, \\ \beta_4 &= 2,47 \pm 1,5, B_4 = 1,4 \pm 0,7, \end{aligned} \quad (8.71)$$

а в рівнянні (8.70) для опису діаметра кривої співіснування ці параметри дорівнюють:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 0,65 \pm 0,05, B_1 = 0,30 \pm 0,07, \\ \beta_3 &= 1,63 \pm 0,22, B_3 = 1,72 \pm 0,02, \\ \beta_5 &= 2,1 \pm 1,1, B_5 = -1,14 \pm 0,50. \end{aligned} \quad (8.72)$$

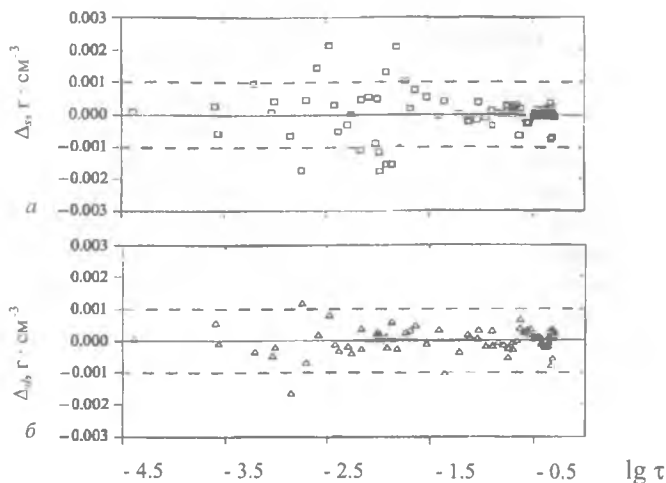


Рис. 8.42. Відхилення експериментальних даних для бензолу в інтервалі наведених температур $4 \times 10^{-5} < \tau < 0,5$; а – для параметра порядку кривої співівіснування від рівняння (8.73) зі значеннями показників степені та амплітуд (8.71); б – для діаметра кривої співівіснування від рівняння (8.74) зі значеннями показників степені та амплітуд (8.72)

На рис. 8.42 наведено відхилення експериментальних даних від одержаних рівнянь (так звані «залишки»):

$$\Delta_S = 0,5(\rho_p - \rho_r) - \rho_c(B\tau^{\beta_0} + B_2\tau^{\beta_2} + B_4\tau^{\beta_4}), \quad (8.73)$$

$$\Delta_D = 0,5(\rho_p + \rho_r - 2\rho_c) - \rho_c(B_1\tau^{\beta_1} + B_3\tau^{\beta_3} + B_5\tau^{\beta_5}). \quad (8.74)$$

Знайдені відхилення потрапляють у межі похибки визначення густини $\Delta\rho = \pm 0,001 \text{ г/см}^3$. Рис. 8.42 демонструє хорошу якість опису експериментальних даних згідно кривій співівіснування бензолу рівняннями (8.69) та (8.70) з параметрами (8.71) та (8.72).

Із одержаних рівнянь слідує, що критичним індексом β кривої співівіснування бензола є $\beta_0 = 0,352 \pm 0,002$; це значення β_0 не збігається в межах експериментальної похибки ні з класичним значенням $\beta_0 = 0,5$, ні з результатом *ренорм-групових обчислень* для тривимірної моделі *Ізінга* $\beta_0 = 0,325$. Показник степені діаметра кривої співівіснування має значення $\beta_1 = 0,70 \pm 0,05$, яке також у межах експериментальних похибок не відповідає класичному значенню $\beta_1 = 1$, а також значенню *ренорм-групових обчислень* для тривимірної моделі *Ізінга* $\beta_1 = 1 - \alpha = 0,89$. Отже, на основі цих та інших експериментальних даних можна зробити висновок, що реальна рідина не описується моделлю *Ізінга*.

Підсумовуючи викладене, слід сказати, що теорія критичних явищ ще не досягла свого завершення.

Розділ дев'ятий

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

§ 1. Загальні відомості

Багатокомпонентна система – це система, до складу якої входить кілька різних речовин. Багатокомпонентні системи називають ще розчинами, або сумішами. Але ці поняття не тотожні. Залежать вони від ступеня перемішування молекул у системі.

Розчинами називають молекулярні суміші двох або декількох речовин. Якщо перемішані не молекули, а макроскопічні частинки речовини, то це буде не розчин, а *механічна суміш*. Основну увагу в подальшому ми будемо приділяти саме розчинам (молекулярним сумішам), які для скорочення будемо називати просто сумішами.

Речовини, із яких складається розчин, називаються *компонентами*. Той компонент, якого більше в розчині, називається *розчинником*, інші речовини – розчиненими. Слід зазначити, якщо в рідині розчиняються тверді речовини або гази, то розчинником вважають рідину.

Відносний вміст компонента в розчині називається *концентрацією компонента*.

Розрізняють концентрації молярну, вагову та об'ємну.

Молярна концентрація (або молекулярна) – це відношення числа молей одного із компонентів до загального числа молей. Ця характеристика зручна для користування, оскільки вказує на те, яку частку складає число молекул кожного компонента відносно повного числа молекул в розчині.

Вагова концентрація – це відношення маси одного із компонентів до загальної маси розчину.

Об'ємна концентрація – це кількість компонента (в грамах, чи молях) в одиниці об'єму розчину.

Розчин називається *рідким*, якщо він знаходиться в рідкому стані. Рідкий розчин може бути утворений в результаті розчинення в рідині твердих речовин, газів чи інших рідин. В процесі розчинення концентрація компонента, що розчиняється, може зростати до певної величини, аж поки розчин не стане насиченим, після чого нерозчинена речовина залишається у вигляді окремої фази (випадає в осад у випадку розчинення твердої речовини або виділяється у вигляді відокремленої меніском рідини чи газу – у випадку розчинення рідин чи газів).

Концентрація насиченого розчину називається *розчинністю*. Величина розчинності залежить від температури T і тиску P . Тверді речовини завжди мають граничну розчинність, рідини в більшості випадків розчиняються в будь-яких пропорціях.

Механізм розчинення зводиться до розриву зв'язків між молекулами кожного компонента і утворення нових зв'язків між молекулами. Розчинення здебільшого супроводжується виділенням або поглинанням тепла.

В слабких розчинах взаємодія між молекулами розчиненої речовини є дуже малою (превалює взаємодія молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника). Цю особливість використовують для побудови теорії ідеальних розчинів (вона подібна до теорії ідеальних газів).

Особливості фазових перетворень у багатокомпонентних системах майже повністю проявляються в двокомпонентних системах, тому ми в даному розділі обмежимося розглядом саме таких бінарних систем.

Розглянемо квазістатичні фазові перетворення в двокомпонентній системі (або, як її ще називають, в бінарній суміші) на прикладі фазових переходів рідина-пара.

Термічне рівняння стану бінарної суміші можна записати у вигляді:

$$f(P, T, V, x) = 0,$$

де x – це концентрація.

Геометричним образом цього рівняння є поверхня в чотиривимірному просторі. Поява концентрації як четвертої незалежної змінної ускладнює розгляд фізичних властивостей двокомпонентних систем порівняно з розглядом однокомпонентних систем. Доводиться використовувати тривимірні і двовимірні діаграми, які є перетинами або проекціями характерних ліній чотиривимірної поверхні. Число тривимірних проекцій дорівнює чотирьом

$\left(C_4^3 = \frac{4(4-1)(4-2)}{3!} = 4 \right)$, а число двовимірних діаграм дорівнює шести $\left(C_4^2 = \frac{4(4-1)}{2!} = 6 \right)$.

Тривимірними діаграмами є: $P-V-T$, $P-V-x$, $P-T-x$, $V-T-x$.

Двовимірними діаграмами є: $P-V$, $P-T$, $V-T$, $P-x$, $V-x$, $T-x$.

При вивченні діаграм стану двокомпонентних систем з практичних міркувань частіше всього фіксують середню концентрацію $\bar{x} = \text{const}$ і масу $m = \text{const}$ системи, тобто експериментують із замкнутими системами.

При вивченні однорідних (гомогенних) двокомпонентних систем застосовують експериментальні методи дослідження рівняння стану, такі ж, як і у випадку однокомпонентних систем. Ситуація змінюється, коли гомогенна система розпадається на фази, тобто стає гетерогенною. В цьому випадку при вивченні фазових перетворень необхідно вимірювати не лише параметри P , V , T , а й концентрації кожного з компонентів у різних фазах термодинамічної системи.

У випадках повного змішування система може бути в однофазному стані (газ, рідина, тверде тіло), двофазному (рідина-газ, рідина-рідина, рідина-тверде тіло, тверде тіло-газ), і трифазному стані (рідина-газ-тверде тіло). Випадки неповного змішування є ще більш складними.

Розглянемо деякі фазові рівноваги та фазові перетворення в двокомпонентних системах.

§ 2. Фазова рівновага та фазові перетворення рідина-газ у двокомпонентних системах

Розглянемо замкнуту двокомпонентну термодинамічну систему, в якій число молей і першої компоненти n_a , і другої компоненти n_b є фіксованим, а тому є фіксованою і середня по системі мольна частка (або молярна концентрація) кожного з компонентів:

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} = \text{const}; \quad x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} = \text{const}; \quad x_a + x_b = 1.$$

Якщо стискати ізотермічно двокомпонентний газ при температурі, яка є значно нижчою за критичні температури обох компонентів ($T \ll T_{C,a}$ і $T \ll T_{C,b}$), то спочатку двокомпонентна газова система якісно поводить себе так само, як і однокомпонентна система (рис. 9.1). Особливості починають проявлятися з початком процесу

конденсації. При появі першої порції рідини на ізотермі спостерігається злам, але на відміну від однокомпонентних систем горизонтальної ділянки на ізотермі не спостерігається. В двокомпонентній системі процес конденсації, як правило, відбувається не при $P = \text{const}$ (як в однокомпонентних системах), а супроводжується підвищенням тиску. Після закінчення конденсації двокомпонентна рідина стискається так само слабо, як і рідина чистої речовини.

Дослід зі спостереження переходу рідина-пара в бінарній суміші можна було б поставити інакше. Крім фіксації концентрації компонентів у суміші $n_a = \text{const}$ і $n_b = \text{const}$ (а отже, і $x_a = \text{const}$, $x_b = \text{const}$), можна зафіксувати тиск і змінювати температуру. Якщо зафіксований тиск був значно меншим за критичний тиск кожного із компонентів (і компонента a ($P \ll P_{C,a}$), і компонента b ($P \ll P_{C,b}$)) то, як правило, нагрівання двокомпонентної рідини і перетворення її у бінарну парову суміш відбувається (на відміну від аналогічного Ф. п. І р. у чистих речовинах) у деякому інтервалі $\Delta T \neq 0$ (!) (рис. 9.1б).

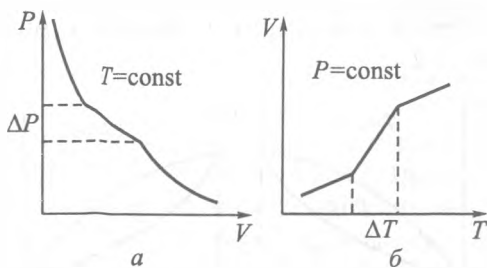


Рис. 9.1. Типові криві залежностей тиску P від об'єму V при $T = \text{const}$ (а) та об'єму V від температури T при $P = \text{const}$ (б) при фазовому перетворенні першого роду у розчинах фіксованого складу $\bar{x}$. На відміну від чистих речовин фазовий перехід у розчинах відбувається в деякому інтервалі $\Delta P \neq 0$, або $\Delta T \neq 0$

На основі численних досліджень встановили, що величини інтервалів тиску ΔP і температури ΔT , у межах яких відбувається фазовий перехід двокомпонентних (а також багатокомпонентних) систем, залежать від:

а) природи конкретної досліджуваної суміші (взаємодії молекул різних компонентів);

б) значення фіксованого інтенсивного параметра (величина ΔP залежить від значення фіксованої температури T , а ΔT залежить від значення фіксованого тиску P);

в) величини фіксованої середньої мольної частки (концентрації) x_a або x_b .

Перелічені вище закономірності стосуються поведінки двокомпонентної системи, як цілого. З описаних вище дослідів не можна отримати інформацію про те, як саме відбувається конденсація

двокомпонентного газу: чи зберігається пропорція між компонентами суміші в рідині, чи вона змінюється. Додаткові дослідження, в яких визначалися мольні частки кожного з компонентів окремо в газовій і в рідкій фазах, показали, що при квазістатичному фазовому переході, як правило, мольні частки (концентрації) компонента в рідкій фазі не дорівнюють середній мольній частці цього компонента по всій системі. Це твердження математично можна записати так: $x_{a, \text{рід}} \neq \bar{x}_a$ або $x_{b, \text{рід}} \neq \bar{x}_b$.

Таким чином, підсумовуючи, можемо сказати, що на відміну від чистих речовин квазістатичне фазове перетворення першого роду, зокрема перетворення рідина-пара багатокомпонентних систем, протікає у деяких інтервалах $\Delta P \neq 0$ (!) і $\Delta T \neq 0$ (!), а при фазовій рівновазі рідина-пара, коли $T_p = T_r$ і $P_p = P_r$, має місце перепад концентрації $\Delta x \neq 0$ (концентрації компонентів в рідині і в парі відрізняються).

В найбільш простих випадках величина інтервалів тисків і температур, в яких протікають фазові переходи, плавно змінюється зі зміною концентрації компонентів у бінарній суміші. Це можна побачити із рис. 9.2.

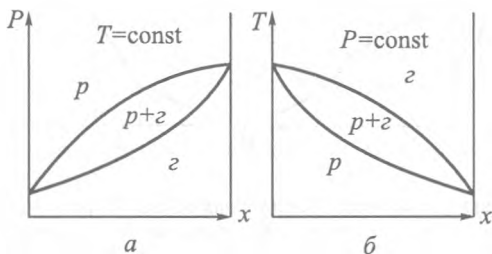


Рис. 9.2. Фазові діаграми рідина-пара (діаграми перегонки) бінарної суміші, які у найпростішому випадку мають лінзоподібний вигляд: *а* – діаграма P, x при $T = \text{const}$; *б* – діаграма T, x при $P = \text{const}$. Графіки побудовано для випадку, коли фіксовані значення температури або тиску є значно нижчими за критичні температури (або тиски) обох компонентів розчину

На рис. 9.2*а* наведено залежності від концентрації x одного із компонентів величини тиску, при якому починається фазовий перехід газ-рідина в двокомпонентній системі (нижня крива), і закінчується цей перехід (верхня крива) в умовах постійності температури ($T = \text{const}$). Бачимо, що ці дві криві утворюють лінзоподібну діаграму. На діаграмі область усередині «лінзи» відповідає значенням параметрів P і x , за яких у двокомпонентній системі співіснують рідина і газ, зовні лінзи суміш може перебувати або лише в газоподібному, або лише в рідкому стані.

На рис. 9.2*б* наведено аналогічні залежності від концентрації x значень температур, за яких починається фазовий перехід газ-

рідина в двокомпонентній суміші (верхня крива), і закінчується цей перехід (нижня крива) в умовах постійності тиску.

Діаграми типу наведених на рис. 9.2а та рис. 9.2б мають назву *діаграм стану бінарних сумішей*. Діаграма стану, яка відповідає співіснуючим рідині і газу називається ще *діаграмою перегонки*. (Діаграма стану, що відповідає співіснуванню *рідина-рідина*, називається *діаграмою змішування*, співіснуванню тверде тіло-рідина називається *діаграмою плавлення*, а співіснуванню тверде тіло-газ називається *діаграмою сублімації*).

Зазначимо, що лінзоподібні діаграми стану на кшталт зображених на рис. 9.2 мають місце тоді, коли обидва компоненти взаємно необмежено розчиняються в обох співіснуючих фазах.

Відмітимо декілька важливих деталей, що стосуються діаграм стану бінарних сумішей.

1. На діаграмах перегонки (P, x) і (T, x) чітко видно області, які відповідають існуванню рідини (p), газу (g) та двофазних станів ($p + g$). Область двофазного стану системи ($p + g$), що складається із рідкої суміші та її пари, на рис. 9.2а обмежується знизу *кривою пари*, а зверху – *кривою рідини*.

На діаграмі 9.2б крива пари знаходиться зверху, а крива рідини – знизу.

Проаналізуємо одну із діаграм (а саме діаграму рис. 9.2а) детальніше, представивши її окремо на рис. 9.3. При значеннях параметрів P і x , які відповідають області під «лінзою», вся речовина двокомпонентної системи перебуває в газовому стані, і тому ці параметри описують всю систему як ціле. Відповідно при значеннях параметрів P і x , які відповідають області над «лінзою», вся речовина в двокомпонентній системі перебуває в рідкому стані, і параметри описують всю систему як ціле. Однак при значеннях параметрів P і x , які потрапляють в область всередині «лінзи», система більше не є однорідною – вона розподіляється на дві фази – рідину і газ. Розглянемо, як відбувається перехід системи із однорідного двокомпонентного газу в однорідну двокомпонентну рідину.

Проведемо дослід з закритою двокомпонентною системою із вмістом компонента b , що дорівнює $x_{b,g}$, в якій підтримують температуру сталою ($T = \text{const}$). Нехай спочатку система перебувала при тиску P_1 , і вся речовина була в газовому стані. Оскільки система є однорідною, то концентрація компонента b в газі дорівнює середній його концентрації по системі ($x_{b,g} = \bar{x}_b$). При підвищенні тиску аж до P_2 (до перетину з нижньою кривою «лінзи») газ продовжує повністю заповнювати систему і має таку ж саму концентрацію $\bar{x}_b$. При тиску P_2 починається конденсація газової фази в замкнутій системі. Підкреслимо, що при тисках, більших за P_2 , газу з вмістом

компонента b , що дорівнює $\bar{x}_b$, більше не існує, оскільки компонент b нерівномірно перерозподіляється між рідкою та газовою фазами, в результаті чого $x_{b,r} = \bar{x}_b$, а також $x_{b,г} = \bar{x}_b$. Це означає, що ні в газовій, ні в рідинній фазі концентрація компонента b не дорівнює вихідній середній концентрації $\bar{x}_b$.

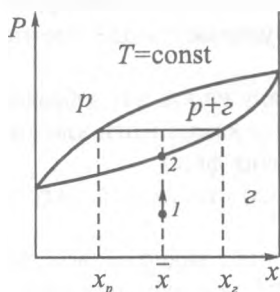


Рис. 9.3. Лінзоподібна діаграма перегонки, за допомогою якої ілюструється вивід «правила важеля» для бінарних сумішей при фазовій рівновазі. Горизонтальною лінією показано *коноду*

Визначити, які саме будуть концентрації компонента b окремо в газі і в рідині можна, користуючись таким прийомом. Для цього побудуємо всередині «лінзи» для обраного значення тиску відрізок прямої, паралельної осі абсцис (рис. 9.3). Цей відрізок сполучає точки на кривих, що обмежують області існування рідини (*верхня крива*) і газу (*нижня крива*), а абсциси цих точок дають нам значення концентрації компонента b у рідині (x_p) та газі (x_r) відповідно.

Точки, які відображають концентрації співіснуючих рідини і газу на верхній і нижній кривих розглянутої діаграми стану, називаються *нодами*, а відрізки прямих ліній, що з'єднують відповідні ноди (ноди співіснуючих фаз) називають *лініями нод*, або *конодами*. На діаграмах P, x і T, x коноди завжди є горизонтальними, бо співіснуючі фази мають однакові P і T . На рис. 9.3 горизонтальною прямою зображено коноду фазового переходу рідина-газ у координатах P, x . Аналогічну горизонтальну коноду можна побудувати також і в координатах T, x .

2. Діаграми на рис. 9.2 та 9.3 дають також можливість визначати молярні кількості речовини в співіснуючих рідкій та газовій фазах замкнутої системи. Справа в тому, що в двофазній двокомпонентній системі зміна тиску (або температури) спричиняє не лише зміну концентрації кожного з компонентів у різних фазах, а й зміну співвідношення між масами рідини та газу.

Легко показати, що при будь-якому заданому значенні середньої по всій системі концентрації компонента b ($\bar{x}_b$), яка описується формулою:

$$\bar{x}_b = \frac{n_{b,p} + n_{b,r}}{n_{a,p} + n_{b,p} + n_{a,r} + n_{b,r}},$$

співвідношення кількостей речовини у співіснуючих рідині і газі визначається «правилом важеля». Це правило у випадку сумішей прийнято записувати інакше, ніж при описанні фазової рівноваги

у чистих речовинах (див. формулу (5.26)). Вивід «правила важеля» для двокомпонентних систем базується на таких очевидних положеннях.

Розглянемо двокомпонентну систему за певного значенні температури $T = \text{const}$ (рис. 9.3). Введемо позначення:

$n_p = n_{b,p} + n_{a,p}$ – сумарна кількість молей компонентів b та a в рідині;

$n_g = n_{b,g} + n_{a,g}$ – сумарна кількість молей компонентів b та a в газі;

$n_a + n_b$ – сумарна кількість молей компонентів a та b в системі;

$x_{b,p} = \frac{n_{b,p}}{n_{b,p} + n_{a,p}} = \frac{n_{b,p}}{n_p}$ – концентрація компонента b у рідкій фазі;

$x_{b,g} = \frac{n_{b,g}}{n_{b,g} + n_{a,g}} = \frac{n_{b,g}}{n_g}$ – концентрація компонента b у газовій фазі.

Останні два вирази можна записати у вигляді:

$$n_{b,p} = x_{b,p} (n_{b,p} + n_{a,p}) = x_{b,p} n_p,$$

$$n_{b,g} = x_{b,g} (n_{b,g} + n_{a,g}) = x_{b,g} n_g.$$

Підставивши ці величини у вираз для середньої концентрації компонента b всієї системи $\bar{x}_b$, одержимо:

$$\bar{x}_b = \frac{x_{b,p} n_p + x_{b,g} n_g}{n_p + n_g}.$$

Надалі ми часто будемо опускати індекс b , пам'ятаючи, що йдеться про мольну частку одного компонента.

Таким чином, середня концентрація певного компонента (в розглянутому випадку компонента b) по всій двофазній системі може бути записаною ще й так:

$$\bar{x} = \frac{x_p n_p + x_g n_g}{n_p + n_g}.$$

Звідси знаходимо:

$$n_p (\bar{x} - x_p) = n_g (x_g - \bar{x}). \quad (9.1)$$

Формула (9.1) дає змогу визначити співвідношення між кількістю рідини і газу в бінарній системі за кожного фіксованого значення середньої концентрації $\bar{x}$. Це і є «правило важеля» для співіснуючих фаз двокомпонентної системи рідина-газ, яка знаходиться в умовах фазової рівноваги. «Правило важеля» можна сформулювати так:

Молярні (вагові або об'ємні) кількості фаз, що знаходяться в рівновазі при даних T і P , є обернено пропорційними відрізкам коноди від точки, що відповідає середній концентрації розчину $\bar{x}$, до границь рівноваги з кожною фазою.

«Правило важеля» витікає із умови постійності кількості речовини при фазових перетвореннях

3. Фазовий перехід першого роду в двокомпонентній системі може відбуватися не лише при $P = \text{const}$ або $T = \text{const}$, або $x = \text{const}$, як було описано вище, а й при будь-якій зміні цих параметрів. Фазовий перехід ми будемо вважати завершеним, якщо при квазістатичному процесі конфігураційна точка пройшла через двофазну область, незалежно від шляху її переміщення.

4. Одержані закономірності кількісно доповнюють *перший закон Коновалова*: *парова фаза є збагаченою тим компонентом, збільшення концентрації якого у суміші приводить до зростання тиску насичення (співіснування) при $T = \text{const}$.*

5. Розглянуті діаграми, які одержано в експериментах із замкнутою системою, можна використовувати також для аналізу протікання квазістатичних фазових перетворень і у *відкритих системах*, в яких змінюється мольна частка $x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b}$.

Із розглянутого в пунктах 2–4 випливає, що у випадку відкритої бінарної системи часткове випаровування можна використовувати для зменшення концентрації одного із компонентів у розчині, тобто можна частково виділяти одну із компонент розчину. Поетапне часткове випаровування і конденсація дають можливість досягти високого ступеня розділення розчину на його компоненти, що називається *ректифікацією*. Це використовується на практиці для очищення рідин перегонкою.

6. При низьких тисках співіснування пари і рідини в паровій фазі двокомпонентної системи добре виконується *закон Дальтона*:

$$P_{\Sigma} = P_a + P_b$$

де P_{Σ} – сумарний тиск парової фази.

7. Із рис. 9.2 і 9.3 бачимо, що поблизу вертикалей $x = 0$ і $x = 1$, тобто коли концентрація одного із компонентів падає до нуля, і замість суміші ми маємо справу з чистими речовинами, обидві сторони лінзоподібної діаграми можуть бути досить добре апроксимованими прямими лініями.

На основі справедливості закону *Дальтона* можна чекати, що і парціальні тиски компонентів є пропорційними концентраціям. Це сформульовано в *законі Генрі*: *парціальний тиск i -го компонента в паровій фазі пропорційний його мольній частці в рідкій фазі*

$$P_{i,r} \sim x_{i,p}.$$

Є очевидним, що при граничному переході $x_{i,p} \rightarrow 1$, $P_{i,r} \rightarrow P_i^0$, де P_i^0 – це тиск насиченої пари i -ої однокомпонентної речовини. Тому у спрощеній формі закон Генрі часто записують у вигляді:

$$P_{i,r} = P_i^0 x_{i,p}.$$

Є й інше формулювання закону Генрі, яке базується на виразі

$$x_{i,p} = \frac{1}{P_i^0} P_{i,r} \sim P_{i,r}$$

і звучить так: *мольна частка розчиненого в рідині газу збільшується при збільшенні його тиску над поверхнею рідини.*

Як приклад практичного використання закону Генрі можна навести процес одержання «газованої води». Щоб розчинити в потрібній кількості CO_2 у воді, воду поміщають у балон, в який нагнітають вуглекислий газ під тиском $P = 4$ атм. Завдяки підвищеному тиску концентрація розчиненого у воді газу є більшою, ніж при атмосферному тиску. Воду зберігають у закоркованих пляшках. Після відкривання пляшки розчинений у воді вуглекислий газ починає бурхливо виділятися у всьому об'ємі води. Поява бульбашок при відкриванні пляшки – це процес зародження нової фази у двокомпонентній системі.

8. Розглянемо конкретний випадок, коли закон Генрі у спрощеній формі виконується при всіх значеннях x і для обох компонентів та, крім того, справедливим є закон Дальтона (9.1). Тоді для тиску P_Σ маємо:

$$\begin{aligned} P_\Sigma &= P_a^0 x_{a,p} + P_b^0 x_{b,p} = P_a^0 x_{a,p} + P_b^0 (1 - x_{a,p}) = \\ &= P_b^0 - (P_b^0 - P_a^0) x_{a,p}. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Прямолінійна залежність тиску насиченої пари P_Σ від мольної частки одного з компонентів у рідкій фазі має назву закону Рауля. Розчини, для яких виконується закон Рауля, називаються ідеальними; вони утворюються без поглинання чи виділення тепла та зміни об'єму.

Часто закон Рауля використовують у спрощеній формі, яка може бути легко одержаною з огляду на припущення, що тиск насиченої пари чистої речовини a є значно меншим від тиску насиченої пари речовини b : $P_a^0 \ll P_b^0$. Тоді $P_\Sigma \approx P_b^0 - P_b^0 x_{a,p}$ або

$$x_{a,p} \approx \frac{P_b^0 - P_\Sigma}{P_b^0}. \quad (9.3)$$

Бачимо, що відносне зниження тиску парів розчинника дорівнює мольній частці розчиненої речовини. В такій формі закон Рауля зручно використовувати при розчиненні у рідинах твердих речовин, у яких пружність насиченої пари є дуже малою.

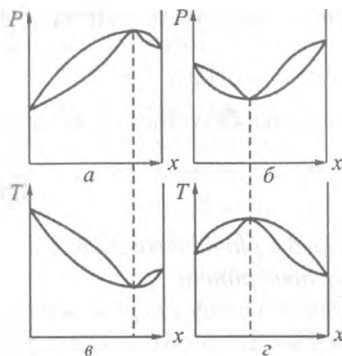


Рис. 9.4. Фазові діаграми перегонки з азеотропними точками (верхньою і нижньою)

Очевидно, що максимум тиску ($\max P$) на діаграмі P, x повинен обумовлювати наявність мінімуму температури на діаграмі T, x і навпаки (рис. 9.4), тобто *азеотропні точки* на діаграмах P, x та T, x спостерігаються при одній і тій же концентрації. Концентрація суміші, яка відповідає екстремальним точкам, називається *концентрацією азеотропної суміші*, та і самі діаграми, на яких є екстремум, називаються *азеотропними*.

Азеотропні діаграми описують суміші, для яких у низькотемпературному фазовому стані має місце так звана *мікронезмішуваність*. Очевидно, що азеотропна суміш випаровується як чиста речовина з $\Delta P = 0$ і $\Delta T = 0$, і її не можна очистити перегонкою.

10. Прослідкуємо тепер, як впливає зміна температури на розміщення і форму діаграми P, x (рис. 9.5), на прикладі найпростішої лінзоподібної діаграми. Очевидно, що підвищення температури приводить до зростання тиску насиченої пари, і вся двофазна область на P, x діаграмі зміщується вгору (рис. 9.5а, 9.5б). Коли досягається таке значення температури, яке перевищує критичну температуру одного з компонентів (здебільшого того, який має вищий тиск насиченої пари), але ще не перевищує критичної температури іншого компонента, наприклад, $T_{c,b} < T < T_{c,a}$, при такій температурі чистий компонент b не може існувати в рідкому стані. Тому при значеннях $x \rightarrow 1$ неможливо спостерігати переходи рідина-газ. На графіку це проявляється таким чином, що двофазна область «відривається» від вертикалі $x = 1$ (рис. 9.5в). Подальше підвищення температури супроводжується, крім зміщення вгору двох-

9. До цього часу ми розглядали найпростіший вид діаграми стану бінарної суміші – лінзоподібний. У більш складних випадках одержуються діаграми з екстремумами (рис. 9.4а,б). У цьому випадку виконується *другий закон Коновалова*: при наявності екстремуму на кривій $P = P(x_{\text{рід}})$ в цій же точці і крива $P = P(x_{\text{газу}})$ також має екстремум.

Точка накладання екстремумів називається *азеотропною точкою*.

фазної області, також поступовим її зменшенням. З метою кращого зіставлення P, x діаграми при різних T їх наносять на один і той же графік (рис. 9.5в).

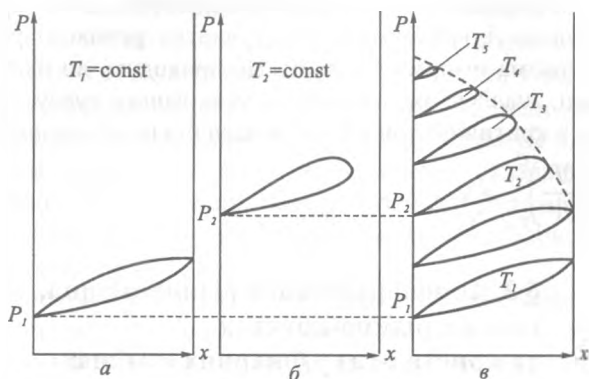


Рис. 9.5. Вплив зміни температури на розміщення і форму P, x діаграми перегонки: а – при $T_1 < T_{C,b}$; б – при $T_2 \approx T_{C,b}$; в – при $T_{C,b} < T_3, T_4, T_5 < T_{C,a}$ (а, б – компоненти розчину)

11. На рис. 9.5в можна побачити пунктирну лінію критичних точок суміші, але на такому суміщеному малюнку втрачається чіткість поділу областей існування окремо рідини і окремо пари.

12. Аналогічно можна було б розглянути вплив зміни тиску на діаграму T, x . На обох діаграмах можна вказати лінії критичних станів і геометричні місця специфічних для суміші точок.

13. Для описання сумішей можна використовувати і інші діаграми. Із можливих плоских діаграм ми розглянемо ще дві – P, V і P, T діаграми, які будуються для суміші фіксованого складу $\bar{x} = \text{const}$. Фактично, саме з аналізу діаграми P, V ми починали розгляд специфічної поведінки сумішей при фазовому переході рідина-пара (рис. 9.1а), а тепер ми продовжимо аналіз цієї діаграми в області вершини кривої співіснування. Зручно аналізувати діаграму P, V (див. рис. 9.6а, б) одночасно з діаграмою P, T (див. рис. 9.6б), бо на діаграмі P, T ми чітко відчуваємо наявність $\Delta P \neq 0$ при кожному значенні $T = \text{const}$ (на вертикалі) і наявність ΔT при кожному фіксованому тиску $P = \text{const}$ (тобто на будь-якій горизонталі).

Для будь-якої бінарної суміші (крім азеотропної) з фіксованим складом $x = \text{const}$ ми замість кривої фазової рівноваги $P = P(T)$, що є властивою чистим (однокомпонентним) речовинам (див. наприклад, рис. 1), маємо «петлю», гілки якої переходять одна в одну (рис. 9.6б) у критичній точці C даної суміші. На такій «петлі» є крайня права точка W , якій відповідає найвища температура дво-

фазних станів суміші. Є також найвища точка R , і при $P \geq P_R$ фазовий перехід рідина-газ спостерігатись явно не буде. Крім того, є ще точка C , в якій властивості співіснуючих фаз стають тотожними. Отже, в сумішах властивості «старої» критичної точки (краще сказати, особливості критичного стану чистих речовин) розподілились між трьома різними точками. Це приводить до ряду цікавих нових явищ, аналіз яких виходить за межі даного курсу. Зазначимо також, що в критичній точці рідина-пара бінарної суміші частинна

$$\text{похідна} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,x}^C \neq 0.$$

§ 3. Фазові рівноваги рідина-рідина, газ-газ, рідина-кристал та кристал-газ у бінарних сумішах

Фазові рівноваги рідина-рідина. Перемішуючи дві рідини, не завжди можна одержати гомогенний розчин. Взаємне розчинення рідин може бути повним, частковим, а в багатьох випадках воно є зовсім відсутнім. Почнемо розгляд із випадку, коли дві чисті рідини не можуть необмежено розчинятись одна в одній. При доливанні до одної з таких рідин малої порції іншої рідини спочатку має місце розчинення, але при досягненні деякого певного значення концентрації $\bar{x}$ (середньої по системі) нові порції другої рідини вже не розчиняються. Те ж саме спостерігається при доливанні першої рідини в другу. Наносячи ці значення концентрації на діаграму T, x при різних температурах, одержуємо діаграму розчинності (рис. 9.7а).

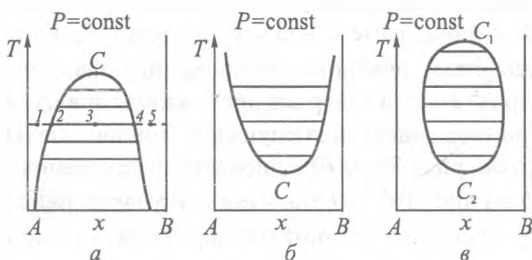


Рис. 9.7. Діаграми (T, x) взаємної розчинності двох рідин, які тільки частково розчиняються одна в одній і взаємна розчинність яких змінюється зі зміною температури: *а* – система з верхньою критичною точкою; *б* – система з нижньою критичною точкою; *в* – система, що має як нижню, так і верхню критичну точки

На рис. 9.7а всередині області розшарування рідин проведено горизонтальні лінії – *коноди*, які вказують не тільки на межі взаємної розчинності Δx за концентрацією, а й точки їх перетину з кри-

вою співіснування дають значення концентрацій співіснуючих рідких фаз при розшаруванні. Знаючи середню концентрацію замкнутої системи $\bar{x}$, можемо за «правилом важеля» визначити співвідношення мас співіснуючих фаз. На рис. 9.7а цифрами 1–5 показано послідовні стани системи при $T = \text{const}$ при поступовому збільшенні в системі середньої концентрації $\bar{x}$: в точці 1 система – рідкий гомогенний розчин, в якому превалює компонент А; в точці 2 з'являється перша краплина іншої рідини, відділена від основної меніском; в точці 3 – система є гетерогенною і складається із двох шарів рідини, які мають межу поділу і різну концентрацію; в точці 4 система переходить із гетерогенного стану в гомогенний, в розчині превалює компонент В.

З ростом температури взаємна розчинність компонент у даному випадку покращується, довжина *конод* зменшується і зменшується різниця в концентраціях співіснуючих фаз. Властивості співіснуючих розчинів стають тотожними в точці С. Настає повна взаємна розчинність. Ця точка С і є верхньою критичною точкою рідина-рідина бінарних сумішей, або *верхньою критичною точкою змішування*. При температурах, вищих за T_C , рідини В і А змішуються в будь-яких пропорціях.

Існують також системи, які мають *нижню критичну точку змішування*. Діаграму станів однієї з таких систем представлено на рис. 9.7б. На цій діаграмі бачимо, що в цьому випадку область розчинення компонент (в необмежених кількостях) лежить нижче критичної температури змішування. Між двома гілками кривої співіснування знаходиться область двофазної рівноваги двох насичених розчинів (рідина-рідина) з межею поділу між двома фазами. Нижче нижньої критичної точки С поділу на фази не існує. Нижню критичну температуру змішування має, наприклад, система триетиламін-вода.

Найбільш загальний випадок взаємної розчинності з існуванням як нижньої, так і верхньої критичних точок представлено на рис. 9.7в. Область усередині замкнутої кривої відповідає двофазному стану системи, всі інші області відповідають повному змішуванню. Таку діаграму має система нікотин-вода.

В реальних умовах у системах рідина-рідина при атмосферному тиску $P_{\text{атм}}$ критична температура T_C досягається рідко, а саме, верхня критична температура T_{C_1} – через кипіння розчину при більш низькій температурі, нижня критична температура T_{C_2} – через замерзання при більш високій температурі.

Точніше кажучи, наведені на рис. 9.7 діаграми T, x , які часто експериментально одержують, працюючи з системою, відкритою на атмосферу ($P = 1 \text{ атм}$), не зовсім точно відображають рівноваж-

ні властивості бінарних систем, бо, крім двох досліджуваних компонентів, в такій системі завжди є третій компонент – повітря; тому не забезпечується строго умова рівноваги. Більш правильно досліджувати будь-яку бінарну суміш у закритому об'ємі – циліндрі з поршнем. Тоді можна крім рівноваги рідина-рідина спостерігати над обома рідкими фазами ще й газову фазу, тобто мати повну діаграму.

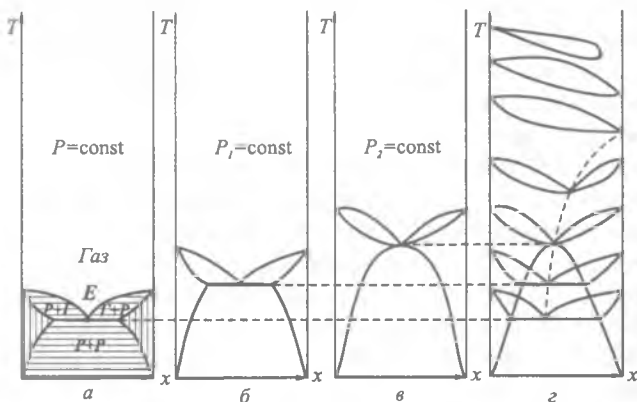


Рис. 9.8. Евтектична діаграма T, x при $P = \text{const}$ (а), на якій вертикально заштриховано зони повної взаємної розчинності, а горизонтально заштриховано зони двофазних рівноваг (знизу «рідина-рідина», зверху дві зони рівноваги «газ-рідина»). Малюнки (б) і (в) демонструють вплив тиску та місць розташування евтектичної діаграми перегонки. Малюнок (г) ілюструє, як з підвищенням тиску і температури евтектична точка переходить в азеотропну, і далі досягаються критичні умови для другого компонента

На рис. 9.8а для прикладу показано таку повну діаграму (T, x), що була одержана при порівняно низькому фіксованому тиску $P = \text{const}$ і розташована в області низьких температур. Такого типу діаграма стану розчинів називається *евтектичною*. На ній бачимо дві області істинних (гомогенних) рідких розчинів (заштриховані вертикально), область рівноваги рідина-рідина (нижня горизонтально заштрихована частина площі) та дві області, які відповідають співіснуванню рідкої і газової фаз (верхні горизонтально заштриховані області). Зверху над цими областями знаходиться газова фаза цієї суміші.

В області рівноваги рідина-рідина розчин розшарований на дві рідини з різними концентраціями двох компонентів. В областях концентрацій, де має місце повне розчинення ($x \geq 0, x \leq 1$), діаграма рідина-газ виглядає як частина лінзоподібної діаграми. Неповні «лінзи» закінчуються горизонтальними відрізками, які є спільною межею з областю розшарування розчину. Точка Е, яка знаходиться на пограничній прямій між областями рівноваг газ-рідина і облас-

ттю розшарування рідини, називається *евтектичною точкою*. Відповідна концентрація бінарної суміші називається *евтектичною концентрацією*. Із рис. 9.8 бачимо, що евтектична суміш рідин випаровується при заданому $P = \text{const}$ без зміни температури T розчину, тобто при $\Delta T = 0$ (тобто переходить рідина-газ у бінарній евтектичній суміші відбуваються так само, як і в однокомпонентних речовинах). Зазначимо, що для кожної з трьох областей фазових рівноваг евтектичної діаграми можна застосовувати «правило важеля». Точкам, що належать відрізку, який проходить через евтектичну точку, відповідають трифазні стани рівноваги.

Досі ми розглядали рис. 9.8а. Нагадаємо, що цю діаграму побудовано для низького значення фіксованого тиску. Проаналізуємо тепер вплив підвищення значення тиску на розміщення і форму діаграми при наявності розшарування в рідкому агрегатному стані і поліпшенні розчинності з підвищенням температури. Підвищення тиску приводить до зміщення всієї діаграми в область більш високих температур і зменшення величини горизонтального відрізка, який проходить через евтектичну точку (рис. 9.8б). При подальшому підвищенні тиску цей відрізок і далі поступово звужується, і врешті решт евтектична точка перетворюється в азеотропну (рис. 9.8в). При ще більш високих тисках області фазових рівноваг рідина-рідина, рідина-газ перестають контактувати. *Евтектична точка*, а далі *азеотропна точка*, зміщуючись у зону більш високих температур, можуть одночасно зміщуватись і вздовж осі концентрації. Як і у випадку аналізу впливу значення температури на лінзоподібну діаграму (P, x) (рис. 9.5), можемо з метою унаочнення звести на одному малюнку діаграми (T, x), що були одержані при різних тисках. На рис. 9.8г наведено серію таких діаграм, що, правда, евтектичні діаграми показано не повністю, щоб не переважувати малюнок.

Деякі автори на основі дослідів з розсіювання світла та рентгєнівських хвиль рідинами у станах, близьких до азеотропних точок, твердять, що в таких бінарних сумішах має місце так звана *мікро-незмішуваність*. Макроскопічно рідина виглядає цілком однорідною, але в межах малих об'ємів, близьких за розмірами до першої координаційної сфери, переважають молекули одного або другого компонента розчину. З цієї точки зору, наявність *азеотропної точки* з мінімумом температури трактується як «пам'ять» системи про те, що при більш низьких тисках і температурах мало місце макро-розшарування.

Осмотичні явища. Крім розглянутої вище звичайної *рівноваги рідина-рідина*, є ще так звана *мембранна рівновага*, яку ще називають *осмотичним явищем*. Схему спостережень осмотичних явищ наведено на рис. 9.9. У нижню частину U-подібної трубки

вмонтовано мікропористу мембрану, через пори якої можуть проходити молекули розчинника і не проходять молекули розчиненої речовини. В одну частину приладу (наприклад, у праву) наливають розчин, а у ліву – розчинник так, щоб їх рівні (меніски рідини-газ) встановились на одній висоті. Відповідно до критеріїв встановлення рівноваги, зокрема закону зростання ентропії, природа, «намагаючись» вирівняти концентрацію в обох колінах приладу, «змушує» молекули розчинника переходити з лівої частини у праву. Це призводить до виникнення різниці висот розташування менісків Δh і до появи в правій частині додаткового гідростатичного тиску $\Delta P = \rho g \Delta h$ порівняно з лівою частиною. Цей надлишковий тиск $\pi = \Delta P$, який встановився після досягнення рівноваги, називають *осмотичним тиском*.

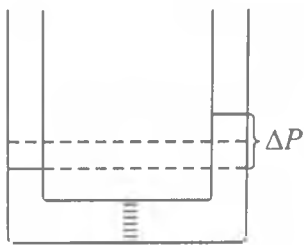


Рис. 9.9. Схема дослід з вивчення осмотичних явищ (мембранної рівноваги рідини)

дять молекули розчинника і розбавляють розчин по другий бік мембрани. Цей процес буде відбуватися доти, доки якісь інші за своєю природою сили не врівноважать його. Якби система була дійсно строго замкнутою і мала нерухомі границі у всіх точках, то в розчинах створилась би додаткова напруга, що характеризувалась би деяким тиском π , який і буде осмотичним тиском.

У звичайній постановці дослідів система має рухомі меніски і знаходиться у зовнішньому гравітаційному полі. Саме завдяки цим обставинам виникає різниця рівнів у правому і лівому колінах U-подібної трубки. Обумовлений цією різницею рівнів додатковий гідростатичний тиск $\Delta P = \rho g \Delta h$ у розчині в зоні розташування мембрани при рівновазі, очевидно, буде дорівнювати осмотичному тиску $\Delta P = \pi$.

Молекулярно-кінетичне якісне трактування осмотичних явищ базується на припущенні про те, що молекули розчиненої речовини у розчині створюють додатковий тиск, який проявляється у переміщенні вгору єдиної рухомої межі розчину – меніска рідин-пара. І знову таке переміщення буде відбуватись доти, доки гідростатичний надлишковий тиск не зрівноважить осмотичний тиск.

Пояснення виникнення осмотичного тиску можна дати, розглядаючи розчин і розчинник по обидва боки мембрани як замкнуту систему, рівновага в якій визначається максимумом ентропії. Відповідно слід чекати на прояв тенденції системи до вирівнювання концентрацій з двох боків мембрани, а оскільки порівняно великі молекули розчиненої речовини не можуть проходити через вузькі пори мембрани, то через неї про-

Це трактування дає змогу легко пояснити, чому у розведених розчинах виправдовується закон Вант-Гоффа:

$$\pi V = nRT, \quad (9.4)$$

де π – осмотичний тиск, V – об'єм розчину, n – число молей розчинника у всьому об'ємі, який займає розчин. Інші позначення є загальноприйнятими. Зрозуміло, що при значних розведеннях молекули розчиненої речовини створюють неначе б то ідеальний газ. При збільшенні на-

сиченої концентрації розчину $\frac{n}{V}$ та

дисоціації молекул розчиненої речовини спостерігається відхилення від закону Вант-Гоффа. До речі, Арреніус, спираючись на відхилення від закону Вант-Гоффа при розчиненні у воді солей і кислот, висловив думку про електролітичну дисоціацію.

Фазова рівновага газ-газ. До недавнього часу вважалось, що всі гази змішуються у будь-яких пропорціях, тобто розчинність одного газу в іншому необмежена. Експериментальними дослідженнями І. Кричевського, П. Большакова і Д. Цикліса було встановлено, що гази мають обмежену розчинність. Наприклад, для газової суміші аміак-азот діаграма стану P, x (рис. 9.10) нагадує діаграму стану T, x рідина-рідина з нижньою критичною точкою. Ліва гілка кривої є межею розчинності аміаку в азоті, а права – азоту в аміаку. Нижче цих кривих розміщено область існування гомогенної газової суміші аміаку і азоту з рівномірним розподілом молекул у певних інтервалах для тиску P і концентрації x . Між гілками кривої знаходиться область існування двофазної, або гетерогенної, суміші газів, що являє собою два шари газів, розділених меніском.

Обмежену розчинність мають також газові системи: аміак-водень, аміак-метан та інші.

Фазова рівновага рідина-кристал. При охолодженні рідкі двокомпонентні системи переходять у твердий стан. Структура цього твердого стану може бути різною залежно від того, наскільки близькими є компоненти системи за своєю структурою та типом міжмолекулярної взаємодії. Якщо компоненти рідкого розчину (розплаву у випадку металів) при кристалізації утворюють спільну кристалічну ґратку, то цей твердий стан називається *твердим розчином*. Вузли ґратки твердого розчину частково зайняті атомами одного компонента, а частково – іншого.

Розрізняють декілька типів твердих розчинів: тверді розчини *заміщення*, *втінення* та *тверді розчини з нестачею атомів*. Тверді розчини заміщення утворюються тоді, коли компоненти мають

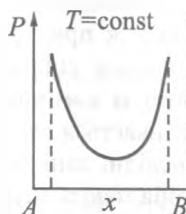


Рис. 9.10. Діаграма стану для системи газ-газ з обмеженою розчинністю

однотипні кристалічні ґратки, близькі значення атомних радіусів і валентностей. У *твердих розчинах втілення* атоми одного компонента розташовуються в порожнинах кристалічної ґратки другого компонента. *Тверді розчини з нестачею атомів* утворюються на основі хімічних сполук. В елементарній комірниці твердого розчину втілення незайнятими залишаються деякі вузли, але кількісне співвідношення компонент не змінюється.

Якщо ж при кристалізації рідкого розчину (або розплаву) не утворюється спільна кристалічна ґратка, а випадають кристали кожного із компонент окремо, то одержується механічна суміш, що називається *сплавом*.

Дослідні дані вказують на те, що у випадку утворення твердих розчинів мають місце всі вищенаведені випадки діаграм стану, як і для рівноваги рідина-газ (див. § 9.2). Тільки тут їх називають *діаграмами плавлення* і використовують тільки координати T , x , бо тиск слабо впливає на температуру плавлення (порівняно з температурою пароутворення).

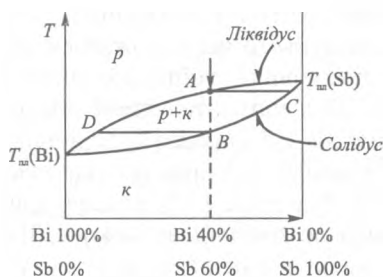


Рис. 9.11. Діаграма станів твердих розчинів системи вісмут-сурьма

Для прикладу на рис. 9.11 наведено типову *лінзоподібну* діаграму плавлення системи вісмут-сурьма. Із рис. 9.11 видно, що розплави чистих речовин вісмута (Bi) і сурьми (Sb) кристалізуються при сталих температурах: $T_{пл}(Bi)$ і $T_{пл}(Sb)$ відповідно, а бінарні розплави — у певному температурному інтервалі. Верхня крива виражає залежність температури кристалізації рідкого розплаву від його концентрації і називається лінією *ліквідуса*. Нижня крива називається лінією *солідуса*. Вона ілюструє залежність температури плавлення *твердого розчину* від концентрації x . Область параметрів стану між лінією ліквідуса і лінією солідуса є двофазною і складається із рідкого розплаву (p) і кристалів твердого розчину (k). Область над лінією ліквідуса відповідає однофазним рідким станам (p), що називаються *розплавами*. Нижче лінії солідус знаходиться область станів, що відповідають однофазним твердим розчинам у кристалічному стані (k).

Розглянемо процес охолодження рідкого розплаву, який має вихідну концентрацію x і перебуває при температурі T_1 . Точка M на лінії ліквідуса відповідає початку кристалізації розплаву, а в точці N процес кристалізації закінчується. Між точками M і N система перебуває у двофазному стані.

Якщо компоненти двофазної системи не утворюють твердих розчинів, то тип діаграми буде іншим, ніж попередньо розглянутий. Діаграма стану T - x такої системи представлено на рис. 9.12. На осі температур нанесено положення температур плавлення (кристалізації) чистих компонент A і B ($T_{пл}(A)$,

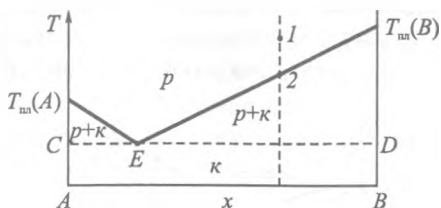


Рис. 9.12. Діаграма станів двофазної системи, компоненти якої не утворюють твердих розчинів (Pb-Sb)

$T_{пл}(B)$). Добавка компонента B (рис. 9.12) знижує температуру кристалізації рідкого розчину. Із збільшенням концентрації крива кристалізації іде донизу. Аналогічно добавка компонента A в рідину B також знижує температуру випадання кристаліків B із розчину. Криві перетинаються в точці E , яка називається *евтектичною точкою*.

Вище кривої $T_{пл}(A)ET_{пл}(B)$ двокомпонентна система знаходиться в рідкому стані, а нижче прямої CED – в твердому стані і являє собою сплав – тверду суміш окремих кристаліків компонент A і B . Область $T_{пл}(A)EC$ відповідає двофазному стану системи. Тут співіснують рідкий розчин компонента B в A і кристаліки компонента A , область $ET_{пл}(B)D$ відповідає двофазній рівновазі рідкого розчину A в B і кристаліків B . У всіх точках горизонтальної прямої CED склад рідкого розплаву визначається точкою E (тобто є однаковим). Кількість рідкої і твердої фаз визначається за «правилом важеля».

Таку діаграму стану має система $Bi-Cd$, температури плавлення компонент якої дорівнюють: $T_{пл}(Bi) = 271^\circ\text{C}$, $T_{пл}(Cd) = 321^\circ\text{C}$. Таку ж діаграму має система $Pb-Sb$. Температури плавлення свинцю і сурми відповідно дорівнюють: $T_{пл}(Pb) = 600\text{ K}$, $T_{пл}(Sb) = 903\text{ K}$, а температура, що відповідає евтектичній точці, дорівнює $T_E = 519\text{ K}$. Плавлення (і кристалізація) евтектики протікають при сталій температурі T_E .

На рис. 9.13 наведено типову діаграму стану в координатах T , x для системи, що складається із двох компонент, які змішуються у всіх співвідношеннях у рідкому стані і мають деяку обмежену розчинність у твердому стані. Це діаграма теж *евтектичного типу*. Подібну діаграму мають системи $Ag - Cu$, $NaNO_3 - KNO_3$ та ін.

На діаграмі рис. 9.13 бачимо області існування різних фазових станів системи. Область, яка знаходиться вище за $T_{пл}(A)ET_{пл}(B)$,

відповідає однофазному рідкому розчину. Області α і β відповідають твердим розчинам. Область α – це твердий розчин компонента B в A , β – твердий розчин компонента A в B .

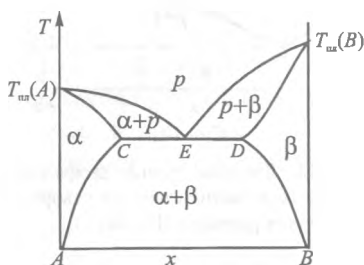


Рис. 9.13. Діаграма стану евтектичного типу Ag-Cu

в якій у рівновазі знаходиться 3 фази (одна рідка і дві твердих (α і β)) є *евтектичною точкою*.

Розглянемо, як відбувається кристалізація розглядуваного розчину при охолодженні. Залежно від концентрації розчину, кристалізація розчину відбувається по-різному. Розчин евтектичного складу x_E кристалізується при певній евтектичній температурі T_E , утворюючи механічну суміш із кристалів α і β . При охолодженні рідин не евтектичного складу, наприклад, коли $x < x_E$, спочатку випадають кристали твердого розчину α . Це приводить до зміни концентрації рідкого розчину і зменшення температури кристалізації. Коли ж концентрація рідкого розчину досягає евтектичного значення, кристалізація відбувається при T_E . Якщо концентрація рідкого розчину є більшою за евтектичну ($x > x_E$), то при охолодженні спочатку випадають кристали твердого розчину β , а далі процес відбувається аналогічно попередньому, і при досягненні евтектичної концентрації рідин кристалізація відбувається при температурі T_E .

Фазова рівновага кристал-газ. Тут можна повторити все те, що говорилося про рівновагу рідина-кристал. Але оскільки явища сублімації і возгонки реалізуються при ще більш низьких температурах, то за цих умов у твердій фазі дуже часто трапляються випадки незмішування, і відповідно мають місце діаграми евтектичного типу.

§ 4. Умови термодинамічної рівноваги в сумішах

Суміші зручно розглядати як відкриті системи і записувати для них перше начало термодинаміки у вигляді:

$$dU = \delta Q + \delta A + dZ. \quad (9.5)$$

Для квазістатичних процесів з відкритими системами постулюється, що як і раніше $\delta Q = TdS$ і $dA = -PdV$. Матеріальний же контакт поновлення запасу внутрішньої енергії тепер складається із стількох енергоконтактів, скільки у суміші є незалежних компонентів. Прихід у систему кожної частинки певного сорту супроводжується деяким характерним для даного сорту частинок, притоком енергії μ_i . Отже:

$$dZ = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i.$$

Тоді остаточно форма першого та другого начал термодинаміки набуває вигляду:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i, \quad (9.6)$$

і відповідно внутрішня енергія має своїми природними аргументами $S, V, N_1 \dots N_m$. Як і раніше, за визначенням:

$$H = U + PV, \quad dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i, \quad H = H(S, P, N_i); \quad (9.7)$$

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i, \quad F = F(T, V, N_i); \quad (9.8)$$

$$\Phi = U - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i, \quad \Phi = \Phi(T, P, N_i); \quad (9.9)$$

Крім того, тут вводять ще один потенціал, так званий *великий термодинамічний потенціал*:

$$\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^m \mu_i N_i,$$

диференціал якого дорівнює:

$$d\Omega = SdT - PdV - \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i, \quad \Omega = \Omega(T, V, \mu_i). \quad (9.10)$$

Можна ще здійснити повне перетворення *Лежандра*:

$$U + PV - TS - \sum_{i=1}^m \mu_i N_i = 0,$$

з якого випливає запис теореми *Гіббса – Дюгема* у вигляді термодинамічного співвідношення між приростами температури T , тиску P і хімічних потенціалів μ_i багатокомпонентної термодинамічної системи:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0. \quad (9.11)$$

Теорема твердить, що у відкритих системах всі інтенсивні параметри зв'язані між собою, і не можна їх вибирати у ролі незалежних параметрів. Хоча б один з числа незалежних параметрів мусить бути екстенсивним, щоб була інформація про розміри системи.

Відмітимо ще такі, на перший погляд, технічні деталі.

1) У функцій U, H, F, Φ явно з'явилися «нові» незалежні змінні N_i (формально вони були і раніше – як інформація про розміри і склад системи, але у замкнутій системі всі $dN_i = 0$).

2) Вирази (9.10...9.13) продовжують бути записами повних диференціалів, тому хімічний потенціал можна записувати так:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,\mu_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} \quad (9.12)$$

3) Рівняння Гіббса – Дюгема встановлює зв'язок між інтенсивними термодинамічними параметрами, які при термодинамічній рівновазі є постійними. Воно випливає із того, що згідно з другим началом термодинаміки приріст термодинамічного потенціалу дорівнює:

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i,$$

звідки:

$$\Phi = \sum_{i=1}^m \mu_i N_i. \quad (9.13)$$

Завдяки саме цій обставині серед виразів (9.14) умовно основним є $\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}}$.

4) Використовуючи визначення $\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^m \mu_i N_i$ та формулу (9.15), можемо показати, що:

$$\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^m \mu_i N_i = F - \Phi = (U - TS) - (U - TS - PV) = -PV. \quad (9.14)$$

5) У відкритих системах при $T = \text{const}, P = \text{const}, \mu_i = \text{const}$ конкретизованим критерієм рівноваги є $\min \Omega$.

6) При фазовій рівновазі тепер співіснуючі фази мусять мати:

$$T_I = T_{II}, \quad (9.15)$$

$$P_I = P_{II}, \quad (9.16)$$

$$\mu_{i,I} = \mu_{i,II}. \quad (9.17)$$

Саме цей факт лежить в основі строгого визначення терміна «інтенсивний параметр». Це така характеристика, яка є однаковою в співіснуючих фазах.

7) Можна довести¹, що саме із рівності $\mu_{i,I} = \mu_{i,II}$, та з теореми Гіббса – Дюгема випливає правило фаз Гіббса: $f = m + 2 - r$.

8) Якщо тепер повернутися до опису однокомпонентної, але відкритої системи, то з $\mu_{i,I} = \mu_{i,II}$ отримаємо $\Phi = \mu N$, або, що те ж саме, $\Phi = \phi m$. На цьому конкретному прикладі бачимо, що іноді інтенсивна величина (у нас μ) може трактуватись як питома.

¹ Див. Матяссв А. Н. Молекулярная физика. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.

*Галерея портретів великих фізиків,
які працювали в галузі
молекулярної фізики*

Бойль Роберт (1627–1691)

Англійський фізик та хімік, присвятив свої дослідження газам та розвитку корпускулярної теорії, відкрив один з фундаментальних фізичних законів, який встановлює, що зміна об'єму газу обернено пропорційна зміні тиску (закон Бойля-Маріотта), заперечив існування ефіру, ввів поняття вакууму, описав розширення тіл при нагріванні й охолодженні.



Народився 25 січня 1627 року в замку Лісмор (графство Уотерфорд, Ірландія). У 1635 році у віці 8 років вступив до Ітона. В 1638 році разом з наставником вирушив у подорож країнами Європи, навчався у Флоренції та Женеві. У 1644 повернувся до Англії та оселився у власному маєтку Стелбрідж. Займався дослідженнями в галузі природничих наук.

У 1654 році переселився до Оксфорду, де продовжив свої експерименти з фізики та хімії разом з асистентом *Вільгельмом Гомбергом*. Дослідження мали на меті систематизацію речовин та поділ їх на групи відповідно до їхніх властивостей.

Після Гомберга його асистентом став молодий фізик *Роберт Гук*. В основному вони присвятили свої дослідження газам та розвитку корпускулярної теорії. Довідавшись з наукових публікацій про роботи німецького фізика *Отто Геріке*, Бойль вирішив повторити його експерименти і з цією метою у 1660 році винайшов оригінальну конструкцію повітряного насоса та побудував його з *Гуком*. З допомогою цього насоса продемонстрував пружність повітря, визначив його питому вагу, майже повністю видалив повітря з посудини. Однак усі спроби довести присутність ефіру в порожній посудині залишалися марними. «*Ніякого ефіру не існує*», – зробив висновок Бойль. Простір в посудині Бойль назвав вакуумом (лат. – «порожній»).

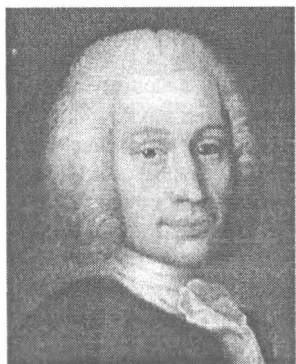
Пізніше його асистентом у лабораторії Оксфорда став молодий фізик *Річард Таунлі*. Разом з ним *Бойль* відкрив один з фундаментальних фізичних законів, встановивши, що зміна об'єму газу є обернено пропорційною зміні тиску. Цей закон став одним з найбільших відкриттів XVII століття. *Бойль* вперше описав його в 1662 році і скромно назвав гіпотезою. П'ятнадцятьма роками пізніше у Франції *Маріотт* підтвердив відкриття *Бойля*, встановивши ту ж закономірність.

Бойль першим описав розширення тіл при нагріванні й охолодженні. Охолодивши наповнену водою залізну трубу до температури появи льоду, *Бойль* спостерігав, як вона розривається. Вперше в історії науки він показав, що зі зниженням тиску вода може кипіти, залишаючись ледве теплою. Однак, відкриваючи нові явища, *Бойль* не завжди міг пояснити їх причину. Так, спостерігаючи підйом рідини в тонких трубках, він не зрозумів, що відкрив явище поверхневого натягу. Це було зроблено набагато пізніше англійським фізиком *Д. Стоксом*.

У 1668 році *Бойль* отримав ступінь почесного доктора фізики Оксфордського університету; у тому ж році він оселився в Лондоні. У 1673 році опублікував результати дослідів з відпалу металів у запаяних посудинах, які помилково пояснював поглинанням «корпускул» вогню металами. Правильну інтерпретацію ці досліді одержали століття потому в працях *Лавуазьє*.

Серед робіт *Бойля* є також дослідження пружності твердих тіл, поведінки води при затвердінні, гідростатичного ефекту. У 1663 році *Роберт Бойль* відкрив кольорові кільця в тонких шарах, названі пізніше ньютонівськими.

Роберт Бойль помер 30 грудня 1691 року і похований у Вестмінстерському абатстві – місці поховання видатних людей Англії.



Цельсій Андерс
(1701–1744)

Шведський фізик та астроном. Праці Цельсія присвячені фізиці, астрономії, геофізиці. Ввів стоградусну шкалу температур з двома реперними точками: температурою кипіння і температурою замерзання води. Член Берлінської та Шведської академій наук, Лондонського королівського товариства.

Народився в Упсалі 27 листопада 1701 року у великій родині вчених, які були нащадками священнослужителя-вікарія з містечка

Ованекер, що в шведській провінції Хельсингланд.

Навчався в університеті в Упсалі. З 1730 року – професор цього університету, одночасно з 1740 року – директор Упсальської астрономічної обсерваторії.

У ті часи географічні виміри, метеорологічні спостереження та багато інших спостережень входили у коло обов'язків професора астрономії, тому

за роки свого життя *Цельсій* провів величезну кількість вимірів для Загальної карти Швеції. Він був одним з перших, хто помітив, що ландшафт Скандинавії з кожним роком дуже повільно піднімається над рівнем моря, хоча сам *Цельсій* вважав, що це навпаки – випаровується вода з морів.

Ще в юності *Андерс Цельсій* почав займатися найскладнішою проблемою XVII сторіччя – проблемою вимірів. Коли *Андерс* був студентом, він допомагав професору астрономії *Еріку Бурману* у метеорологічних спостереженнях. У ті часи існувала велика кількість термометрів з різноманітними масштабами та шкалами. Можливо, вже тоді *Андерс* зрозумів необхідність зручної шкали, яка б використовувалася у всьому світі.

Температурна шкала повинна базуватися на одній або двох стандартних температурах; ці температури носять назву реперних. За реперні точки брали і температуру у підвалі обсерваторії в Парижі, і найвищу температуру у сонячний день у Лондоні, і температуру людського тіла. Зрозуміло, що і температура танення льоду та кипіння води теж бралися як реперні (ці ідеї висловлювали ще *Ньютон* та *Реомер*), але універсальність цих точок не була очевидною.

Андерс Цельсій, фактично, був першим, хто провів та опублікував результати експерименту, метою якого було винайдення «міжнародного температурного масштабу». Він встановив, що точка замерзання води є незалежною від географічної широти (а також і від атмосферного тиску!). Також *Цельсій* визначив залежність температури кипіння води від атмосферного тиску. Він також розробив правило для визначення температури кипіння води на той випадок, коли барометричний тиск відхиляється від певного стандартного тиску.

У 1742 році *Цельсій* запропонував стоградусну шкалу термометра. Він прийняв за нуль градусів точку кипіння води, а точку танення льоду – за 100 градусів. У такому вигляді термометр існував до 1744 року. У 1744 році, після смерті *Цельсія*, термометр дещо змінили, а саме, за нуль градусів взяли точку танення льоду, а за 100 градусів – точку кипіння води. Але з наукової точки зору найважливішим є сам принцип побудови шкали – прив'язка її до температур замерзання та кипіння води, а напрямок шкали не відіграє важливої ролі.

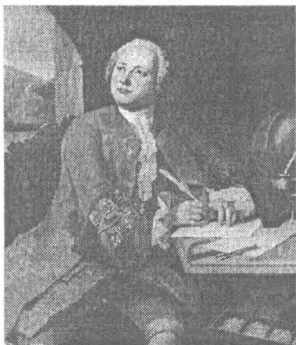
Також *Цельсій* разом зі своїм помічником *Олафом Хіортером* став першим, хто зрозумів, що явище північного сяйва має магнітну природу. Він зробив такий висновок через те, що під час спостережень за цим природним феноменом відбувалося відхилення магнітної стрілки, причому чим сильнішим було сяйво, тим більше відхилялася стрілка компаса.

Цельсій провів багато спостережень за різноманітними астрономічними об'єктами та затемненнями Сонця і Місяця. Він видав каталоги для більш ніж 300 зірок, визначивши їхню яскравість, щоправда, за своєю власною фотометричною системою. Ідея його системи полягала ось у чому: *Цельсій* поміщав ідентичні пластини з прозорого скла у промені зірки, пластина розсіювала цей промінь. За кількістю пластинок, необхідних для повного розсіювання світла від зірки, *Цельсій* визначав її яскравість. (Знадобилося 25 таких пластин, щоб розсіяти світло від найяскравішої зірки неба – Сиріусу.)

Більшість робіт цього видатного вченого було видано в публікаціях Королівського товариства наук Швеції, що є найстарішим шведським науковим товариством (засновано у 1710 році), і у якому *Цельсій* був секретарем

з 1725 по 1744 рік. Він також головував при розробці двадцяти дисертацій, а на той час це означало, що він фактично був їхнім автором. Незадовго до смерті *Цельсія* вийшла друком його книга «*Арифметика для шведської молоді*» (1741), яка стала однією з найпопулярніших того часу.

Помер *Цельсій* 25 квітня 1744 року.



Ломоносов Михайло Васильович (1711–1765)

Російський вчений, енциклопедист, натураліст, філософ, художник, поет, історик. Засновник атомно-корпускулярного вчення. Працював у галузях фізики, математики, хімії, астрономії, наук про Землю. Сформулював закон збереження маси. Академік Петербурзької академії наук (з 1745 р.).

Народився в селі Денисівка (тепер – село Ломоносово Архангельської обл.) 19 листопада 1711 року. У 1731–1735 роках навчався в Слов'яно-греко-латинській академії в Москві. У жовтні 1734 року *Ломоносов* став студентом Києво-Могилянської академії у Києві. Час перебування в ній дослідники визначають по-різному: або 4 місяці, або до кінця 1734/35 навчального року. Відомо, що в листопаді – грудні 1735 року він був уже в Москві.

В 1736 році поїхав до Німеччини, де навчався в Марбурзькому університеті (1736–1739) та у Фрейберзі в Школі гірництва (1739–1741). У 1741–1745 роках – ад'юнкт фізичного класу Петербурзької академії наук, з 1745 року – професор хімії Петербурзької академії наук, з 1748 року працював у Хімічній лабораторії Академії наук. Одночасно з 1756 року проводив дослідження на заснованому ним скляному заводі з домашньою лабораторією в Усть-Рудниціях (поблизу Петербурга).

Виклав основи свого атомно-корпускулярного вчення (1741–1750); висунув кінетичну теорію теплоти (1744–1748); обґрунтував необхідність застосування фізики для пояснення хімічних явищ і запропонував для теоретичної частини хімії назву «фізична хімія» (1747–1752). Розробив точні методи зважування, застосовував об'ємні методи кількісного аналізу. Сформулював закон збереження мас (1760). Засновник багатьох хімічних виробництв у Росії. Автор численних наукових праць. Засновник Московського університету (1755).

Ломоносов проводив дослідження з відпалу металів у запаяних посудинах і показав (1756), що їх вага після нагрівання не змінюється і що думка *Бойля* щодо приєднання теплової матерії до металів помилкова.

Вивчав рідкий, твердий і газоподібний стани речовини. Достатньо точно визначив коефіцієнти розширення газів. Вивчав розчинність солей при різних температурах.

Створив різноманітні прилади (віскозиметр, прилад для фільтрування у вакуумі, прилад для визначення твердості, газовий барометр, пірометр, оптичні прилади), досить точно градуював термометри.

Вивчав атмосферну електрику і силу тяжіння. У 1761 році відкрив атмосферу на Венері, побудував точний телескоп.

Помер 4(15) квітня 1765 року в Санкт-Петербурзі.

Шарль Жак Олександр Цезар (1746–1823)

Французький фізик. Вивчав розширення газів, встановив закон зміни тиску даної маси ідеального газу зі зміною температури при постійному об'ємі (закон Шарля). Член Паризької академії наук (1803), її президент (1816).

Народився в Бонжасі 12 листопада 1746 року. Навчався самостійно. Ще молодим переїхав до Парижу, де почав працювати на посаді канцелярського службовця в міністерстві фінансів. Пізніше працював професором експериментальної фізики в Консерваторії мистецтв та ремесел у Парижі.

Досліджував розширення газів, встановив в 1787 році закон зміни тиску даної маси ідеального газу зі зміною температури при постійному об'ємі (закон Шарля). Коли стали відомими досліди Б. Франкліна з блискавкою, Шарль повторив їх із власними нововведеннями, настільки цікавими, що Франклін сам приїхав познайомитися з ним і дуже схвально відгукнувся про його здібності.

Відразу після братів Ж. і Е. Монгольф'є побудував повітряну кулю із прорезиненої тканини і першим використав для її наповнення водень. Здійснив політ на цій кулі в 1783 році. Винайшов ряд приладів. Першим здійснив спробу отримання фотографічних зображень.

Помер в Парижі 7 квітня 1823 року.



Лаплас П'єр Симон (1749–1827)

Французький фізик, математик і астроном. Проводив дослідження в галузях молекулярної фізики, акустики, оптики, астрономії. Вивів барометричну формулу, розробив теорію капілярних сил (формула Лапласа для визначення додаткового тиску під викривленою поверхнею). Автор фундаментальних праць з математики і математичної фізики.

Народився 28 березня 1749 року в Бомон-ан-Ож (Нормандія). Навчався у школі ордена монахів-



бenedиктинців. У 1766 приїхав до Парижа. Займався математикою, публікувався у математичному журналі *Ж. Лагранжа*. В 1771 році за рекомендацією *Д'аламбера* став професором Військової школи в Парижі. В 1790 році був призначений головою Палати мір і вагів. Після приходу до влади Наполеона займав посаду міністра внутрішніх справ (1799), отримав титул графа.

Фізичні дослідження *Лапласа* належать до галузей молекулярної фізики, теплоти, акустики, оптики. В 1821 році він встановив закон зміни густини повітря з висотою (барометрична формула). В 1806–1807 роках розробив теорію капілярних сил, вивів формулу для визначення додаткового тиску під викривленою поверхнею (формула *Лапласа*). За допомогою сконструйованого ним разом з *Лавуазьє* «льодяного калориметра» визначив питомі теплоємності багатьох речовин. Вивів формулу для швидкості звуку з поправкою на адіабатність (1816). Активно виступав проти гіпотези флогістона. Надав загального вигляду закону *Савара – Лапласа* в електродинаміці. На посаді голови Палати мір та вагів впровадив нову метричну систему мір.

Основні астрономічні роботи *Лапласа* присвячені небесній механіці. Цей термін вперше вжив сам *Лаплас* у назві п'ятитомної фундаментальної праці *«Трактат про небесну механіку»* (1798–1825). Він розв'язав складні проблеми руху планет і їхніх супутників, в тому числі Місяця; розробив теорію збурень траєкторій планет, Сонця і Місяця; запропонував новий спосіб розрахунку орбіт; довів стійкість Сонячної системи; відкрив причини прискорення у русі Місяця. В історії розвитку космології важливе місце посідає знаменита гіпотеза *Лапласа* про формування Сонячної системи з газової туманності (1796).

Лаплас – автор трактату *«Аналітична теорія ймовірностей»* (1812). У ньому розглянуто деякі питання теорії ігор, теорема *Бернуллі* та її зв'язок з інтегралом нормального розподілу, теорія найменших квадратів; вводиться «перетворення *Лапласа*», яке пізніше стало основою операційного числення. Широко відомим є рівняння *Лапласа* в частинних похідних, яке застосовується в теорії потенціалу, тепло- і електропровідності, гідродинаміці.

Помер *Лаплас* в Парижі 5 березня 1827 року.



Дальтон Джон

(1766-1844)

Англійський фізик та хімік, проводив фізичні дослідження в галузі молекулярної фізики. Сформулював закон парціальних тисків газів, знайшов залежність розчинності газів від їх парціального тиску. Відкрив один із газових законів: при постійному тиску з підвищенням температури всі гази розширюються однаково. Член Лондонського королівського товариства (1822).

Народився 6 вересня 1766 року в Іглсфілді. Освіту здобув самостійно, якщо не враховувати уроки з математики, які він брав у сліпого вчителя *Дж. Гауфа*. В 1781–1793 роках викладав математику в школі в Кендалі, з 1793 року – фізику і математику в Нью-коледжі в Манчестері.

Наукову роботу *Дальтон* розпочав у 1787 році з дослідів із повітрям. Протягом 57 років він вів метеорологічний щоденник, в якому записав більше 200 тисяч спостережень. Під час щорічних подорожей по Озерному краю підіймався на вершини Скіддо і Хелвеллін, щоб виміряти атмосферний тиск і взяти проби повітря. В 1793 році опублікував свою першу працю – *«Метеорологічні спостереження і етюди»*, в якій містяться зародки його майбутніх відкриттів.

Прагнучи зрозуміти, чому гази в атмосфері складають суміш з певними фізичними властивостями, він встановив, що поведінка даного газу не залежить від інших компонент у складі суміші; сформулював закон парціальних тисків для газів, знайшов залежність розчинності газів від їх парціального тиску. В 1802 році *Дальтон* одночасно з *Гей-Люссаком*, але незалежно від нього, відкрив один з газових законів: при постійному тиску з підвищенням температури всі гази розширюються однаково. Відкриті закони *Дальтон* намагався пояснити за допомогою атомістичних уявлень. Він ввів поняття атомної маси і, прийнявши за одиницю масу атома водню, в 1803 році склав першу таблицю відносних атомних мас елементів. Виходячи із закону постійності складу сполук, встановив, що в різних сполуках двох елементів одній і тій же кількості однієї складової частини відповідає така кількість іншої, що ці кількості відносяться між собою як прості цілі числа (закон кратних відношень). *Дальтон* розглядав хімічні реакції як пов'язані між собою процеси з'єднання і роз'єднання атомів. Тільки так можна було пояснити, чому перетворення однієї сполуки в іншу супроводжується стрибкоподібною зміною складу. Тому кожен атом будь-якого елемента повинен, окрім певної маси, мати специфічні властивості і бути неподільним. Проте *Дальтон* не розрізняв атоми і молекули, називаючи останні складними атомами. В 1804 році він запропонував систему хімічних знаків для «простих і складних атомів». Ім'ям *Дальтона* названий дефект зору – дальтонізм, на який страждав він сам і який описав у 1794 році.

В 1816 році *Дальтон* був обраний членом Французької академії наук, головою Манчестерського літературно-філософського товариства, а в 1822 році – членом Лондонського королівського товариства. В 1832 році Оксфордський університет присвоїв йому ступінь доктора юридичних наук.

Помер *Дальтон* у Манчестері 27 липня 1844 року.

Гей-Люссак Жозеф Луї

(1778–1850)

Французький фізик та хімік, відкрив закон теплового розширення газів при постійному тиску, встановив хімічний склад води; багато його досліджень мали прикладне значення. Член Французької та Паризької академій наук. Отримав титул – пер Франції.



Народився 6 грудня 1778 року в Сен-Леонар-де-Нобла. У 1800 році закінчив Політехнічну школу в Парижі та почав асистувати *К. Бертолле*. З 1809 року – професор хімії Політехнічної школи та професор фізики в Сорбонні, з 1832 року – професор хімії Паризького ботанічного саду.

У 1802 році незалежно від *Дальтона* *Гей-Люссак* відкрив один з газових законів – закон теплового розширення газів при постійному тиску, названий пізніше його ім'ям. У 1804 році здійснив два польоти на повітряній кулі (піднявшись на висоту 4 та 7 км), під час яких виконав низку наукових досліджень, зокрема, виміряв температуру та вологість повітря. У 1805 разом з *А. Гумбольдтом* встановив хімічний склад води, показав, що співвідношення водню та кисню в її молекулі дорівнює 2:1. У 1808 році *Гей-Люссак* відкрив закон об'ємних відношень. У 1809 році провів серію дослідів з хлором, які підтвердили висновок *Деві*, що хлор – це елемент, а не кисневмісна сполука. У 1810 році встановив елементарний характер калію та натрію, потім фосфору та сірки. У 1811 році розпочав дослідження синильної кислоти, що дало поштовх до створення концепції водневих кислот, яка спростувала кисневу теорію *Лавуаз'є*. У 1816 році винайшов термограф і ртутний сифонний переносний барометр.

Гей-Люссак працював у багатьох державних комісіях та складав за дорученням уряду рекомендації із застосування наукових досліджень в промисловості. Багато його досліджень мали прикладне значення. Його метод визначення вмісту етилового спирту був покладений в основу практичних способів визначення міцності алкогольних напоїв. У 1830 році ним були вперше проведено виміри вмісту срібла у сплавах за власним методом.

У 1806 році *Гей-Люссака* було обрано членом Французької академії наук. З 1829 року – іноземний почесний член Петербурзької академії наук. У 1839 році отримав титул пера Франції.

Помер *Гей-Люссак* у Парижі 9 травня 1850 року.



Пуассон Сімеон Дені

(1781–1840)

Французький механік, математик і фізик. Автор рівняння для адіабатного процесу, займався теплопровідністю, капілярністю та акустикою. Член Паризької академії наук (1812), почесний член Петербурзької академії наук (1826).

Народився в Пітаві'є 21 червня 1781 року. Закінчив у 1800 році Політехнічну школу в Парижі, там і почав працювати. З 1809 року – професор Паризького університету.

Праці *Пуассона* стосуються теоретичної і небесної механіки, математики і математичної фізики. Він уперше записав рівняння аналітичної

механіки в складових імпульсу. У гідромеханіці Пуассон узагальнив рівняння Нав'є – Стокса для руху стисливої в'язкої рідини з урахуванням теплопередачі. Розв'язав ряд задач теорії пружності, увів коефіцієнт Пуассона і узагальнив рівняння теорії пружності для випадку анізотропних тіл.

Досліджував явища теплопровідності, магнетизму, капілярності, поширення звукових хвиль і балістики. Був прихильником атомізму Лапласа.

В галузі небесної механіки досліджував стійкість руху планет Сонячної системи, займався розв'язанням задач про збурення планетних орбіт і про рух Землі навколо її центра ваги. У теорії потенціалу ввів рівняння Пуассона і застосував його до розв'язання задач із гравітації й електростатики.

Пуассону належать роботи з інтегрального числення (інтеграл Пуассона), з обчислення кінцевих різниць, теорії диференціальних рівнянь з частинними похідними, теорії імовірностей, де він довів окремий випадок закону великих чисел і одну з граничних теорем (теорема Пуассона, розподіл Пуассона).

Помер у Парижі 24 квітня 1840 року.

Карно Нікола Леонард Саді

(1796–1832)

Французький фізик та інженер, один із засновників термодинаміки. Ввів багато понять, що вживаються в термодинаміці й зараз, а саме: поняття ідеальної теплової машини, ідеального циклу, оборотності процесу, механічного еквівалента теплоти. Сформулював у загальному вигляді закон збереження енергії. Є автором циклу Карно.

Народився 1 червня 1796 року в Парижі в сім'ї відомого політичного діяча і вченого Л. Карно. Одержав прекрасне домашнє виховання і освіту, потім навчався у лицей Карла Великого і в Політехнічній школі у Парижі. Після її закінчення в 1814 році був відправлений до Інженерної школи в Метці. З 1816 декілька років працював військовим інженером. Брав участь у конкурсі на заміщення вакантної посади в штабі корпусу в Парижі і виграв його, після чого переїхав до столиці. Продовжував навчатися, відвідував лекції у Сорбонні, Колеж де Франс, Консерваторії мистецтв і ремесел.

У консерваторії Карно познайомився з фізиком Н. Клеманом, який займався дослідженням властивостей газів. Спілкування з Клеманом викликало у Карно інтерес до проблем удосконалення парових машин. У 1824 році він опублікував працю «Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу». У ній він ввів багато понять, що вживаються в термодинаміці й зараз: ідеальної теплової машини, ідеального циклу, оборотності процесу тощо. Проте головним досягненням ученого стало вису-



нення ідей про необхідність створення різниці температур для забезпечення циклічності діючої теплової машини і про те, що величина роботи визначається лише різницею температур нагрівача та холодильника і не залежить від природи робочого тіла (теорема *Карно*).

Єдина опублікована праця *Карно* була оцінена лише десять років потому, коли *Б. Клапейрон* виклав її в математичному вигляді і ввів графічний метод опису циклу *Карно*. Завдяки цьому ідеї *Карно* стали відомими іншим вченим і започаткували розвиток класичної термодинаміки (праці *У. Томсона* (лорда *Кельвіна*), *Р. Клаузіуса* та ін).

Помер *Карно* у Парижі 24 серпня 1832 року у віці 36 років від холери.



Клапейрон Бенуа Поль Еміль (1799–1864)

Французький фізик та інженер. Вивів загальні рівняння теорії пружності, надав математичну форму ідеям *Карно*, вивів рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона) та рівняння кривих фазової рівноваги в диференціальному вигляді (рівняння Клапейрона – Клаузіуса).

Народився в Парижі 26 січня 1799 року. В 1818 році він закінчив Політехнічну школу, а в 1820 році – Школу гірських інженерів. Оразу після її закінчення він разом зі своїм другом і однокурсником *Габрієлем Ламе* їде за запрошенням працювати до Росії.

Згідно з указом Олександра I, *Ламе* і *Клапейрон* були направлені в Корпус інженерів шляхів сполучення у званні майорів, де вони мали працювати професорами математики. Працюючи в Петербурзі в Інституті інженерів шляхів сполучення, *Клапейрон* викладав аналітичну і прикладну механіку, хімію і будівельне мистецтво. В 1830 році став чл.-кор. Петербурзької АН.

У 1831 році *Клапейрон* разом з *Ламе* повернувся до Франції, а 1844 року став професором Школи мостів і доріг у Парижі, де до кінця свого життя читав курс, який називався «Парові машини».

Разом з *Ламе* в 1833 році *Клапейрон* написав працю про внутрішню рівновагу твердих тіл із однорідних матеріалів, де виклав загальні рівняння теорії пружності. В 1834 році *Клапейрон* надав математичну форму ідеям *Карно*, першим оцінивши велике значення його праці «Роздуми про рушійну силу вогню...». Виходячи з цих ідей, вперше ввів у термодинаміку графічний метод, запропонував систему координат *P-V*. Цього ж року вивів рівняння стану ідеального газу, пізніше узагальнене *Менделєєвим*.

Отримав рівняння, яке встановлювало зв'язок між температурою плавлення і кипіння речовини та тиском, – рівняння *Клапейрона – Клаузіуса* (останній обґрунтував це рівняння в 1851 році).

В 1858 році *Б. Клапейрон* був обраний до Паризької академії наук.

Помер 28 січня 1864 року.

Ендрюс Томас

(1813–1885)

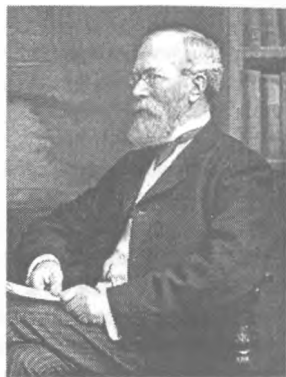
Ірландський фізик та хімік, першим одержав Р-V-T дані для CO_2 ; вивчав критичний стан речовини, ввів поняття критичної точки, створив теорію неперервності газоподібного та рідкого стану речовини. Член Лондонського королівського товариства (1849), член Едінбурзького королівського товариства.

Народився 19 грудня 1813 року в Белфасті. Вивчав хімію в Глазго і Парижі, медицину в Дубліні. В 1835 році Ендрюс отримав ступінь доктора медицини в Единбурзі. Мав медичну практику в Белфасті, потім став першим професором хімії Академічного інституту, а в 1849–1879 роках – професором Королівського коледжу (Белфаст).

Його роботи присвячені головним чином вивченню критичного стану речовини. Проводячи досліди в товстостінних скляних трубках, він вивчав властивості CO_2 , що легко зріджується при підвищенні тиску. В результаті він встановив, що при 31°C і 7.7 МПа меніск (межа, що розділяє рідину і газ) зникає, і весь об'єм рівномірно заповнюється молочно-білою речовиною. З підвищенням температури вона стає прозорою і рухомою, і складається з постійно перетікаючих струменів, які нагадують потоки теплого повітря над нагрітою поверхнею. Подальше підвищення температури і тиску не дає ніяких значних змін. Точку, в якій відбувається такий перехід, Ендрюс назвав *критичною*, а стан речовини, що знаходиться вище цієї точки, – *надкритичним*.

Ввівши поняття критичної точки, Ендрюс створив теорію неперервності газоподібного та рідкого стану речовини. Незалежно від інших відкрив критичні явища при рівновазі рідина-пара в розчинах, ввів поняття критичної температури і критичного тиску (в 1861 році визначив критичну температуру вуглекислого газу). Вивчав зрідження газів. Досліди Ендрюса мали велике значення для розвитку вчення про рівняння стану та фазову рівновагу.

Помер 26 листопада 1885 року.



Джоуль Джеймс Прескотт

(1818–1889)

Англійський фізик. Його роботи присвячені вивченню теплоти, кінетичної теорії газів, електромагнетизму. Знайшов залежність між кількістю теплоти, яка виділяється провідником зі струмом, та силою струму і опором провідника (закон Джоуля – Ленца). Експериментально відкрив явище



охолодження газу при повільному адіабатному протіканні через пористу перегородку (ефект Джоуля-Томсона). Ввів поняття «механічного еквівалента теплоти», експериментально продемонстрував правильність закону збереження енергії, опублікував роботу з кінетичної теорії газів. Їм'ям Джоуля названо одиницю енергії (або роботи). Член Лондонського королівського товариства (1850).

Народився 24 грудня 1818 року в Селфордї, що недалеко від Манчестера, Англія. Він був другим з п'яти дітей у родині багатого власника пивоварного заводу. Ще з дитинства багато читав, захоплювався вивченням фізики. Освіту Джеймс здобував вдома протягом перших 15 років свого життя. У 1833 році ще зовсім юний Джоуль почав працювати на сімейному заводі. Однак він, як і його старший брат, ніколи не полишали навчання і продовжували вчитися як вдома, так і відвідували лекції на наукові теми в Манчестері.

З 1834 по 1837 роки вони обидва вивчали фізику, хімію, методи наукового експерименту, а також математику у найбільш відомого англійського вченого того часу *Джона Дальтона*. Згодом Джоуль неодноразово згадував свого вчителя і підкреслював велику роль *Дальтона* у становленні його як вченого.

Коли занедужав батько, Джеймс із братом узяли на себе керівництво сімейним бізнесом. Оскільки більшість часу Джеймс приділяв заводу, він втратив можливість відвідувати університет, але натомість облаштував у своєму будинку лабораторію.

У 1839 році Джоуль розпочав ряд експериментів із вивчення механічної роботи, електрики і теплоти. У 1840 році він послав у Лондонське Королівське наукове товариство свою працю «*Про одержання теплоти за допомогою електрики*». У ній він показав, що кількість теплоти, яка виділяється за одну секунду провідником зі струмом, дорівнює квадрату сили струму, помноженому на опір провідника. Зараз це співвідношення є відомим як *закон Джоуля – Ленца*, а в той час Лондонське королівське товариство не виявило особливого ентузіазму до роботи Джоуля й опублікувало лише невелике резюме отриманих Джоулем результатів.

У 1843 році Джоуль обчислив кількість механічної роботи, необхідної для отримання еквівалентної кількості теплоти. Цю кількість теплоти він назвав «механічним еквівалентом теплоти».

Багато британських учених сумнівалися, чи приймати результати робіт Джоуля, бо вони кинули виклик калоричній теорії теплоти, у яку вірила більшість фізиків того часу і у якій теплоту описували як деяку матерію з властивостями рідини. Іншою причиною, з якої багато хто не приймав на віру роботи Джоуля, була їхня неймовірна точність.

Усі роботи Джоуля, так чи інакше, були пов'язаними з принципом збереження енергії, і хоча Джоуль не був першим, хто запропонував цей принцип, він став першим, хто експериментально продемонстрував його правильність. І завдяки цьому Джоуль встав в один ряд з такими визначними творцями термодинаміки, як *Томсон*, *Клаузіус*, *Карно*.

Отже, роботи Джоуля в галузях теплоти, електрики і механічної енергії до 1847 року в ученому світі практично не розглядалися. Лише після

1847 року його роботи привернули увагу *Вільяма Томсона* (лорда *Кельвіна*). *Томсону* на той час було лише 23 роки, але він вже обіймав посаду професора фізики в університеті Глазго. *Томсон* перший визнав видатне значення робіт *Джоуля*. Гарячими прихильниками ідей *Джоуля* також були *Майкл Фарадей* і *Джордж Стокс*. Ці схвальні відгуки корифеїв фізичної науки відкрили *Джоулю* двері у світ досі йому не відомий – світ вищої наукової думки. Тепер Королівське наукове товариство зовсім інакше ставилося до праць *Джоуля*.

У 1849 році *Джоуль* на засіданні Королівського товариства доповів свою працю під назвою «*Про механічний еквівалент теплоти*». Вже в наступному році Королівське товариство опублікувало його працю, а самого *Джоуля* було обрано членом цього товариства. І хоча зазначені вище праці *Джоуля* принесли йому всесвітню відомість, сам учений вважав, що основною його роботою є робота, пов'язана з кінетичною теорією газів. Ця праця була видана в 1848 році, у якій *Джоуль* провів оцінку швидкості молекул у газах. Вона була однією з перших робіт у цьому розділі фізики, на її результатах будував свою теорію *Максвелл*.

Джоуль був також одним з перших учених, що визнали необхідність єдиної системи величин для електрики. Робота зі стандартизації всіх цих величин була проведена Британською асоціацією популяризації науки під керівництвом *Максвелла*. А пізніше і сам *Джоуль* був обраний президентом Британської асоціації та обіймав цю посаду з 1872 по 1887 роки.

Беручи до уваги величезний внесок *Джоуля* в розвиток теорії теплоти і механічної енергії, вчені усього світу прийшли до єдиної думки ухвалити, що одиницею енергії (чи роботи) буде 1 Джоуль. У своїй праці «*Деякі зауваження щодо теплоти та будови пружних рідин*» (1851) *Джоуль* розглядав теплоту як рух часток, і це був зовсім новий підхід до пояснення цих явищ. Також в цій праці *Джоуль* теоретично визначив теплоємність деяких газів.

Співробітництво *Джоуля* і *Томсона*, яке почалося 1852 року, продовжувалося 8 років. За цей час вони провели ряд важливих експериментів, шукаючи підтвердження деяким положенням термодинаміки, яка на той час тільки починала розвиватися. Найбільш цікавими з цих експериментів були експерименти з розширення газів. Зараз ефект охолодження газів при розширенні зветься «*ефектом Джоуля–Томсона*». Цей ефект дав поштовх розвитку виробництва холодильних машин.

Співпрацюючи з *Томсоном*, *Джоуль* фактично став його правою рукою і забезпечував практичний й експериментальний бік їхньої спільної діяльності. *Джоулю* приносило більше задоволення провести вдалий експеримент у лабораторії, ніж слухати захоплені відгуки про його роботу на балах і прийомах.

Починаючи з 1872 року здоров'я *Джоуля* почало погіршуватися.

Помер *Джоуль* 11 жовтня 1889 року у Сейлі, графство Чешир, Англія.



*Клаузіус Рудольф
Юліус Емануель
(1822 – 1888)*

Німецький фізик-теоретик. Заклав основи сучасної термодинаміки, запропонував два закони термодинаміки, першим дав визначення і пояснення вільної та зв'язаної внутрішньої енергії, описав вільну внутрішню енергію тіла як кінетичну енергію часток, з яких складається це тіло, вивів основне співвідношення термодинаміки (спів-

відношення Клаузіуса), отримав рівняння, що відображає відношення між тиском і температурою, при якій два агрегатних стани речовини знаходяться в рівновазі (рівняння Клайперона – Клаузіуса), першим висловив ідеї відносно необоротного збільшення ентропії.

Народився 2 січня 1822 року в Козліні, Прусія (тепер це Козалин, Польща). Батько Рудольфа Клаузіуса був членом ради Королівської урядової шкільної палати. Він заснував маленьку приватну школу, став її керівником, і був пастором церкви. Рудольф ріс у великій сім'ї, був шостим із синів. Він відвідував школу свого батька протягом декількох років, а потім перевівся в гімназію в Штеттин (тепер Щецин, Польща), де закінчив навчання в 1840 році.

Клаузіус вступив до Берлінського університету в 1840 році. Якийсь час він серйозно захоплювався історією, але потім сконцентрувався на математиці та фізиці. Саме з цих предметів Клаузіус одержав вчений ступінь у 1844 році, а потім протягом року працював у гімназії, викладаючи розширений курс фізики і математики.

У 1846 році він вступив до Королівської семінарії Бека і у 1847 році подав на розгляд свою дисертацію з проблеми відбитого світла в небі до університету Халле. В 1848 році він став доктором наук, захистивши дисертацію з відзнакою.

Перша праця Клаузіуса про механічну теорію теплоти була видана в 1850 році. Це його найбільш відома праця. Її важливість була швидко визнана, і 25 вересня 1850 року його запросили на посаду професора в Королівську артилерійську і технічну школу в Берліні. Клаузіус також став викладачем в університеті Берліна. А в 1855 році Клаузіус був призначений завідувачем кафедри математичної фізики в Політехнічному інституті Цюріха.

У 1859 році він одружився з Адельхайд Рімтам. У 1867 році він прийняв пропозицію перейти на посаду професора у Вюрцбурзі, а в 1869 році очолив кафедру в університеті Бонна. Незабаром відбулися політичні події, що згодом сильно вплинули на долю Клаузіуса.

Хоча на момент війни з Францією Клаузіусу практично виповнилося 50 років, він як німецький патріот запропонував свою допомогу. Клаузіус узяв на себе командування санітарним корпусом, який сам сформував із студентів Бонна. Під час вирішальних боїв при Бюнівільлі і Гравелоті, коли не вистачало санітарів, він власноручно виносив поранених з поля бою і

надавав їм допомогу. У 1871 році *Клаузіус* за свої заслуги під час воєнних дій був нагороджений Залізним Хрестом. *Клаузіус* був поранений у ногу й до смерті страждав від сильного болю, а також вже не був таким рухливим як раніше.

Наступна трагедія трапилася з *Клаузіусом* в 1875 році, коли під час пологів померла його дружина. Дитина вижила. Це була шоста дитина у його родині (але самого *Клаузіуса* пережили лише четверо – два хлопчики і дві дівчинки). Після смерті дружини на плечі *Клаузіуса* лягла повна відповідальність за майбутнє дітей.

Щоб було легше долати проблеми, пов'язані з пораненою ногою, *Клаузіус*, за порадою лікаря в 1878 році почав займатися верховою їздою і незабаром став одним з найвідоміших вершників в окрузі Бонна. У 1884 році *Клаузіус* обійняв посаду ректора Боннського університету.

У 1886 році він одружився вдруге. Його дружиною стала *Софі Стак* з Ессена, і в шлюбі з нею у *Клаузіуса* народився ще один син.

Клаузіус відіграв важливу роль у становленні теоретичної фізики як науки. Однією з його найважливіших робіт була «калорична теорія», яка ґрунтувалася на двох аксіомах, а саме, що теплота у всесвіті зберігається і її кількість є незмінною, і що теплота в речовині є функцією стану речовини. *Лаплас*, *Пуассон*, *Карно* і *Клайперон* у своїх припущеннях спиралися на цю теорію, тобто брали її як непорушну основу. Однак сам *Клаузіус* у 1850 році заявив, що припущення калоричної теорії неправильні, і натомість сформулював два закони термодинаміки. Він також першим дав визначення і пояснення вільної та зв'язаної внутрішньої енергії.

Перший закон термодинаміки, який експериментально був підтверджений *Джеймсом Джоулем*, показав хибність обох аксіом калоричної теорії. *Клаузіус* також описав вільну внутрішню енергію тіла як кінетичну енергію часток, з яких складається це тіло. Робота, спрямована на збільшення кінетичної енергії цих часток, відповідно зумовлює збільшення температури тіла.

Праці *Клаузіуса* 1850 року містили також різні варіанти другого закону термодинаміки, а саме, що тепло може передаватися лише від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, без затрати на це роботи.

У своїх працях *Клаузіус* знову підтвердив принцип *Саді Карно* про ефективність теплових двигунів. Незабаром на світ з'являється рівняння *Клаузіуса–Клайперона*, що відображає відношення між тиском і температурою, коли два агрегатних стани речовини знаходяться в рівновазі. Ще у своїх працях від 1850 року він описав ентропію як деяку фізичну величину, яку можна виразити кількісно і яка залишається інваріантною протягом зміни об'єму і температури в циклі *Карно*, але чомусь не розвивав цю важливу концепцію в той час. Уперше концепція ентропії була ним чітко сформульована в роботах 1865 року. Тоді ж він сформулював дещо змінене визначення першого та другого начал, де стверджує, що енергія у Всесвіті є константою та ентропія Всесвіту прагне набути максимуму.

Небувалий патріотизм *Клаузіуса* іноді дуже заважав йому в його роботі і забирав багато часу. Він постійно брав участь у різних наукових дискусіях. Перша дискусія була з *Томсоном* з результатів дослідження *Джеймса Прескотта Джоуля*, про яке *Томсон* писав в одній зі своїх праць. *Клаузіус* поставився дуже критично до звістки, що першим це співвідношення встановив англієць *Джоуль*, а не німець.

Друга суперечка відбулася з *Тайтом* щодо того, кому належить першість у встановленні еквівалентності кількості теплоти і роботи. В результаті *Клаузіус* опублікував гнівну статтю 1868 року, в якій писав, що важливим є не те, що в дійсності першість належить *Майєру*, а не *Джоулю*, а те, що першість у термодинаміці взагалі належить німецькій нації і ніякій іншій.

Більш запекла дискусія між *Тайтом* і *Клаузіусом* почалася в 1872 році, коли *Максвелл* видав свою «Теорію теплоти». З цього приводу *Клаузіус* узагалі заявив, що британці вимагають для себе більше слави в розвитку теорії теплоти, ніж вони взагалі заслуговують, а в теорії теплоти один родоначальник, і це він – *Клаузіус*.

За свій внесок у розвиток науки *Клаузіус* одержав досить багато нагород. Незважаючи на всі суперечки з британцями, в 1868 році *Клаузіус* обрали членом Лондонського королівського наукового товариства, а в 1879 році він одержав медаль імені полковника Коплі за досягнення в науці. Він також одержав медаль Гюйгенса (1870) і нагороду Понселе (1883), а в університеті Вюрцбурга в 1882 році *Клаузіусу* присвоїли звання почесного доктора.

Помер 24 жовтня 1888 року.

Томсон Вільям (лорд Кельвін)

(1824–1907)



Англійський фізик. Один із засновників термодинаміки, ввів «абсолютну термометричну шкалу», вивів коефіцієнт корисної дії теплової машини (циклу Карно), встановив, що при адіабатному проходженні газу через пористу перегородку його температура знижується («ефект Джоуля – Томсона»), розробив термодинамічну теорію термоелектричних явищ, вивчав електромагнітні явища, першим досліджував електричні коливання.

В 1892 році одержав титул лорда Кельвіна. Член Лондонського королівського товариства (1851), його президент (1890–1895).

Народився 21 червня 1824 року в Белфасті (Ірландія) у родині професора інженерії. Коли хлопчику було 7 років, його батько очолив кафедру математики в університеті Глазго (Шотландія), і переїхав туди разом з родиною. Вже у віці 8 років *Вільям* почав відвідувати лекції свого батька, а в 10 років став студентом. Закінчивши навчання в Глазго, 17-річний юнак вступає до Кембріджського університету. В цей час публікується його перша наукова стаття, присвячена тригонометричним рядам. У 1845 році, після закінчення університету, *Томсон* за порадою батька їде в Париж – стажуватися в лабораторії відомого французького фізика-експериментатора *Анрі-Віктора Реньо* (1810–1878). Тут *Томсон* розробив спосіб розв'язання електростатичних задач («метод електричних зображень»). За рік 22-річний учений повернувся в Глазго, ставши професором і завідувачем кафедри фізики в університеті.

У 1848 році *Томсон* ввів «абсолютну термометричну шкалу». Він пояснив її назву в такий спосіб: «Для цієї шкали є характерною повна незалежність від фізичних властивостей якої-небудь конкретної речовини». Він зазначає, що «нескінченний холод повинний відповідати кінцевому числу градусів повітряного термометра нижче нуля», а саме: точці, «відповідній обсягові повітря, зменшеному до нуля, що буде відзначено на шкалі як -273°C ».

Починаючи з 1851 року *Томсон* публікує цикл наукових статей під загальною назвою «*Про динамічну теорію теплоти*», у яких він розглядає перший і другий закони термодинаміки. Крім того, він знову повертається до проблеми абсолютної температури. *Томсон* записав формулу для коефіцієнта корисної дії теплової машини (циклу *Карно*), використовуючи температури нагрівача і холодильника. У цьому ж році, у віці 27 років, *Томсон* став членом Лондонського королівського товариства – англійської Академії наук. А через два роки разом з англійським фізиком *Джеймсом Джоулем* (1818–1889) він встановив, що при адіабатному проходженні газу через пористу перегородку його температура знижується. Це явище одержало назву «ефект Джоуля – Томсона». Приблизно в той же час *Томсон* розробив термодинамічну теорію термоелектричних явищ.

Крім термодинаміки, *Томсон* займався вивченням електромагнітних явищ. Так, у 1853 році він опублікував статтю «*Про змінні електричні струми*». Розглядаючи зміну за часом електричного заряду сферичного тіла при сполученні його тонким провідником із Землею, *Томсон* встановив, що при цьому виникають згасаючі коливання із визначеними характеристиками, що залежать від електроємності тіла, опору провідника й електродинамічної ємності (хоч він сам не отримав математичного виразу для цієї залежності, вона згодом була названа формулою *Томсона*).

Томсон був першим учнем, що досліджував електричні коливання, і не випадково саме його запросили стати головним науковим консультантом при прокладанні перших трансатлантичних кабелів, призначених для створення стійкого телеграфного зв'язку між двома континентами. За великий внесок у цю роботу він у 1865 році став дворянином, а в 1892 за видатні наукові заслуги йому присвоєно титул лорда *Кельвіна* (за назвою ріки, що протікає поблизу університету, де він працював тривалий час).

За своє життя *Томсон* видав 25 книг, 660 наукових статей і зробив 70 винаходів.

Вільям Томсон помер 17 грудня 1907 року у віці 83 років у Ларгсі, неподалік від Глазго.

Максвелл Джеймс-Клерк (1831–1879)

Англійський фізик, творець класичної електродинаміки, один із засновників статистичної фізики. Вивчав проблеми кінетичної теорії газів, оптики, теорії пружності, вперше розв'язав статистичну задачу про розподіл молекул ідеального газу за швидкостями (розподіл



Максвелла), розрахував залежність в'язкості газу від швидкості і довжини вільного пробігу молекул, вивів ряд важливих співвідношень термодинаміки, створив теорію електромагнітного поля; був великим популяризатором науки. Заснував Кавендішську лабораторію. Член Лондонського королівського товариства (1860).

Народився в Единбурзі 13 червня 1831 року в родині шотландського дворянина зі знатного роду *Клерків*. Вчився в Единбурзькому (1847–1850) і Кембріджському (1850–1854) університетах. Професор Марішал-коледжа в Абердині (1856–60), потім Лондонського університету (1860–65). З 1871 року *Максвелл* – професор Кембріджського університету. Там він заснував першу у Великобританії спеціально обладнану фізичну лабораторію – Кавендішську, директором якої був з 1871 року.

Свою першу роботу «*Про креслення овалів і про овали з багатьма фокусами*» *Максвелл* виконав, коли йому ще не було 15 років (1846, опублікована в 1851 році). Одними з перших його досліджень були роботи з фізіології та фізики кольорового зору і колориметрії (1852–1872). У 1861 році *Максвелл* уперше продемонстрував кольорове зображення, отримане від одночасного проектування на екран червоного, зеленого і синього діапозитивів, довівши цим справедливість трикомпонентної теорії кольорового зору й одночасно окресливши шляхи створення кольорової фотографії. Він створив один з перших приладів для кількісного виміру кольору, що одержав назву диска *Максвелла*.

У 1857–1859 роках *Максвелл* провів теоретичне дослідження стійкості кілець Сатурна і показав, що кільця Сатурна можуть бути стійкими лише в тому випадку, якщо вони складаються з твердих часток, що не зв'язані між собою.

Максвелл математично розвиває погляди *Майкла Фарадея* на роль проміжного середовища в електричних і магнітних взаємодіях. Він спробував (слідом за *Фарадесом*) витлумачити це середовище як усепроникаючий світовий ефір, однак ці спроби не були успішними.

Подальший розвиток фізики показав, що носієм електромагнітних взаємодій є електромагнітне поле. *Максвелл* створив теорію електромагнітного поля (класичне наближення). У цій теорії *Максвелл* узагальнив усі відомі на той час факти макроскопічної електродинаміки і вперше ввів уявлення про струм зсуву, що породжує магнітне поле подібно звичайному струму (струму провідності). *Максвелл* записав закони електромагнітного поля у вигляді системи 4 диференціальних рівнянь у частинних похідних (рівняння *Максвелла*).

Загальний і вичерпний характер цих рівнянь виявився в тому, що їх аналіз дав можливість передбачити багато невідомих до того явищ і закономірностей.

Так, з них випливало існування електромагнітних хвиль, згодом експериментально відкритих *Г. Герцом*. Досліджуючи ці рівняння, *Максвелл* прийшов до висновку про електромагнітну природу світла (1865) і показав, що швидкість будь-яких інших електромагнітних хвиль у вакуумі дорівнює швидкості світла. Він виміряв (з більшою точністю, ніж *В. Вебер* і *Ф. Кольрауш* у 1856 році) відношення електростатичної одиниці заряду до електромагнітної і підтвердив його рівність швидкості світла. З теорії *Максвелла* випливало, що електромагнітні хвилі можуть спричиняти тиск.

Тиск світла був експериментально встановлений у 1899 році *П. Н. Лебедєвим*. Теорія електромагнетизму *Максвелла* одержала всебічне експериментальне підтвердження і стала загальноновизнаною класичною основою сучасної фізики.

У дослідженнях з молекулярно-кінетичної теорії газів *Максвелл* уперше розв'язав статистичну задачу про розподіл молекул ідеального газу за швидкостями (розподіл *Максвелла*). *Максвелл* розрахував залежність в'язкості газу від швидкості і довжини вільного пробігу молекул (1860), обчисливши абсолютну величину останньої, вивів ряд важливих співвідношень термодинаміки (1860). Експериментально виміряв коефіцієнт в'язкості сухого повітря (1866).

Максвелл був великим популяризатором науки. Він написав низку статей для Британської енциклопедії, популярні книги: «*Теорія теплоти*» (1870), «*Матерія і рух*» (1873), «*Електрика в елементарному викладі*» (1881). Важливим внеском в історію фізики є опублікування *Максвеллом* рукописів праць *Г. Кавендіша* з електрики (1879) із коментарями.

Помер *Максвелл* 5 листопада 1879 року.

Менделєєв Дмитро Іванович (1834–1907)

Російський фізик та хімік, запропонував узагальнене рівняння стану ідеального газу (рівняння *Клапейрона – Менделєєва*), відкрив періодичний закон, вивчав пружність газів. Визначив «температуру абсолютного кипіння рідин», відому тепер як критична температура. Член близько 90 академій наук, наукових товариств, університетів різних країн. Він є одним із засновників Російського хімічного товариства (1868).

Ім'ям вченого названо 101-й елемент періодичної таблиці – менделєєвій.

Народився 27 січня (8 лютого) 1834 року в Тобольську в сім'ї директора гімназії. У 1850 році вступив на природниче відділення Головного педагогічного інституту в Петербурзі, де його вчителями були такі відомі вчені, як фізик *Е. Х. Ленц*, хімік *А. А. Воскресенський*, математик *М. В. Остроградський*. У 1855–1856 роках працював учителем у Рішельєвському ліцеї в Одесі. У 1856 році захистив магістерську дисертацію в Петербурзькому університеті, та у 1857 році був призначений приват-доцентом цього університету. На два роки був відряджений до Гейдельбергу, де працював у *Р. Бунзена* і *Г. Кірхгофа*. У цей період ним було зроблено одне з важливих відкриттів – визначення «температури абсолютного кипіння рідин», відомої тепер під назвою критичної температури. У 1860 році *Менделєєв* разом з шістьма іншими російськими хіміками брав участь у роботі відомого Міжнародного з'їзду хіміків у Карлсруї, на якому *Канніццаро* виступив зі своєю інтерпретацією атомно-молекулярної теорії *Авогад-*



ро. Цей виступ і дискусія з приводу чіткого визначення понять атомів, молекул та еквівалентів дало поштовх до відкриття періодичного закону.

Повернувшись до Росії (1861), Менделєєв продовжував читати лекції в університеті й у тому ж році опублікував перший вітчизняний підручник з органічної хімії. У 1864 році був обраний професором хімії Технологічного інституту в Петербурзі, у 1865 році захистив докторську дисертацію на тему «*Роздум про сполучення спирту з водою*», в якій виклав гідратну теорію розчинів. У тому ж році став ординарним професором Петербурзького університету кафедри технічної хімії, два роки потому очолив кафедру неорганічної хімії.

У 1868 році Менделєєв розпочав роботу над створенням фундаментального підручника з хімії. Перша частина курсу «*Основи хімії*» була видана в 1868, а друга – у 1871 році.

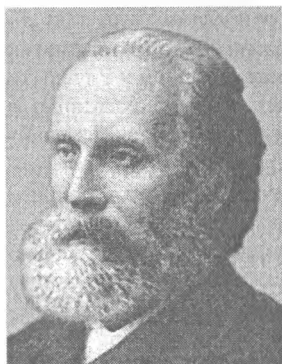
Лише за життя вченого ця праця витримала вісім видань. У передмові до другого видання першої частини Менделєєв навів таблицю з символами 63 відомих на той час елементів, розташованими у декілька стовпчиків. У 1871 році він опублікував статтю «*Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых элементов*», в якій зробив припущення про існування невідомих елементів – аналогів алюмінію («ека-алюміній») – галій, відкрито у 1875 році), бора («екабор») – скандій, відкрито у 1879 році), сіліцію («екасіліцій») – германій, відкрито у 1886 році).

У 1872 році Менделєєв розпочав вивчення пружності газів, а у 1874 році запропонував узагальнене рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона – Менделєєва). У 1880–1885 роках він займався проблемами переробки нафти, запропонував принцип її перегонки. У 1891–1892 роках розробив технологію виготовлення нового типу бездимного порошу.

У 1890 році, після 30 років праці в Петербурзькому університеті, Менделєєв був змушений піти з нього внаслідок протиріч з міністром народної освіти. У 1892 році був призначений хранителем Депо зразкових мір та вагів (яке у 1893 році за його пропозицією було перетворено у Головну палату мір та вагів), сприяв розвитку метричної справи в Росії. Менделєєв багато працював над проблемами вугільної промисловості України.

У 1964 році ім'я Менделєєва було занесено на дошку шани Бріджпортського університету в США поряд з іменами Евкліда, Архімеда, Коперника, Галілея, Ньютона, Лавуаз'є. На честь Менделєєва засновано премії АН СРСР за видатні роботи з хімії та фізики.

Помер Менделєєв у Петербурзі 20 січня (2 лютого) 1907 року.



Авенариус Михайло Петрович
(1835–1895)

Російський фізик і педагог, фундатор першої фізичної школи в Україні. Займався термоелектрикою, досліджував критичну температуру, провів багато дослідів з визначення критичної температури різних речовин. Організував Київське товариство природнич-

ників, Фізико-математичне товариство та багато наукових з'їздів. Заснував першу в Україні лабораторію експериментальної фізики і фізичний лабораторний практикум (1875).

Народився в 1835 році у Царському Селі. Там же отримав початкову освіту. Ще в дитинстві виявив здібності до природничих наук. У 1858 році закінчив повний курс Санкт-Петербурзького університету (фізико-математичний факультет) і почав викладати в Другій санкт-петербурзькій гімназії. З 1862 і до кінця 1864 року вивчав фізику за кордоном, зокрема у Магнуса в Берліні та Кірхгоффа в Гейдельберзі. Після повернення в 1865 році захистив магістерську дисертацію «*Про термоелектрику*» і почав працювати на кафедрі фізики Київського університету. Завідував кафедрою фізики близько 25 років (1865–1890). Після захисту в 1866 році докторської дисертації «*Про електричні відмінності металів при різних температурах*» був призначений ординарним професором.

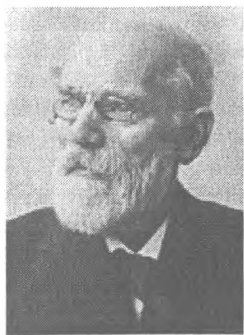
Авенаріус відомий своїми працями з термоелектрики і критичної температури. Саме *Авенаріус* зі своїми учнями вперше отримав точні значення критичної температури багатьох рідин.

У 1880 році *Авенаріус* розробив оригінальну систему розподілу змінних струмів для живлення свічки *Яблочкова*.

Професор *М. П. Авенаріус* був надзвичайно освіченою людиною. Своєю невтомною педагогічною діяльністю і чудовими науковими дослідженнями він зробив великий внесок у розвиток фізичної науки. Саме професор *М. П. Авенаріус* започаткував в Київському університеті лабораторні та практичні заняття з фізики, яким передував підготовлений ним спеціальний курс «Вступ до практичних занять з фізики». Наукові роботи професора *М. П. Авенаріуса* присвячені різним розділам фізики, зокрема критичним явищам в рідинах та термоелектричним явищам. Досліджуючи залежність термоелектрорушійної сили від температури сплавів, він вивів формулу цієї залежності (закон *Авенаріуса*); вивчав властивості свісіснуючих рідини і пари при зміні температури і тиску, зокрема, визначив критичні температури різних рідин. Протягом 1873–1877 років *М. П. Авенаріусом* та його учнями були отримані точні значення критичних параметрів для багатьох речовин, які увійшли в основний фонд фізичних величин і довго залишалися неперевершеними за точністю.

М. П. Авенаріус розглядав фізику в єдності з астрофізикою, географією, метеорологією. Хоча професор *М. П. Авенаріус* безпосередньо не займався науковими дослідженнями в галузі медичної фізики, з його ініціативи у 1873 році створено першу в Київському університеті спеціальну лабораторію медичної фізики, очолював яку доктор медицини *А. С. Шкляревський*.

Помер *М. П. Авенаріус* 4 вересня 1895 року.



Ван-дер-Ваальс Ян-Дідерик (1837–1923)

Нідерландський фізик, автор рівняння стану реального газу (рівняння Ван-дер-Ваальса), дослідив неперервність рідкого та газоподібного станів, сформулював закон відповідних станів, отримав Нобелівську премію з фізики в 1910 році «за роботу над рівнянням стану газів і рідин». Член Нідерландської, Французької, Берлінської та Американської академій наук.

Народився 23 листопада 1837 року в Лейдені в сім'ї тесляра. Закінчивши початкову і середню школу в Лейдені, Ян став вчителем початкової школи. З 1862 по 1865 рік він відвідував Лейденський університет як вільний слухач. У 1864 році він одержав посвідчення вчителя середньої школи з математики і фізики й викладав фізику спочатку в Девентері в 1864 році, а потім в Гаазі, де став у 1866 директором школи.

Після цього він почав працювати як аспірант-фізик і захистив ступінь доктора в Лейдені в 1873 році. Його докторська дисертація, присвячена неперервності газоподібного і рідкого станів, дістала гаряче схвалення з боку Джеймса Максвелла, який сказав про працю Ван-дер-Ваальса: «Вона відразу поставила його ім'я в один ряд з найвидатнішими іменами в науці». Ця дисертація, яку потім було перекладено німецькою і французькою мовами, не тільки затвердила репутацію Ван-дер-Ваальса як блискучого фізика, але і визначила предмет його досліджень до кінця його наукової діяльності. Через чотири роки після отримання докторського ступеня він став першим професором фізики в новоутвореному Амстердамському університеті, де і працював аж до самого виходу у відставку в 1908 році, передавши свою справу сину.

Ідеї Ван-дер-Ваальса виникли під впливом написаної у 1857 році статті Рудольфа Клаузіуса, німецького фізика, що зробив великий внесок в розвиток кінетичної теорії газів. Клаузіус показав, як можна використовувати цю теорію, щоб сформулювати закон, виведений з експериментальних фактів в 1662 році (коли ще не було відомо про молекули) Робертом Бойлем ($PV = \text{const}$). Закони Шарля і Гей-Люссака, які з'явилися уже в XIX ст., також можна безпосередньо вивести із кінетичної теорії. Ці закони було об'єднано в одному рівнянні стану: $PV = RT$. Гази, які задовольняють це рівняння, одержали назву ідеальних.

Досліджуючи можливі джерела похибок для реальних газів, Ван-дер-Ваальс звернув увагу на те, що рівняння для ідеальних газів ґрунтувалося на двох припущеннях, а саме: молекули поводять себе як точкові маси (що приблизно відповідає дійсності, якщо вони віддалені одна від одної) і не чинять дії одна на одну (за винятком зіткнень). Він врахував власний об'єм молекул і силу притягання між молекулами (не уточнюючи її природу). (Це слабке притягання нехімічної природи між молекулами і до цього часу називають силами Ван-дер-Ваальса). Ван-дер-Ваальс вивів рівняння стану реального газу: $(P + a/V^2)(V - b) = RT$, де a і b – константи, пов'язані із взаємним притяганням молекул газу та зі скінченним об'ємом молекул, відповідно a і b мають різні значення для різних газів.

Рівняння *Ван-дер-Ваальса* дає змогу набагато точніше описати експериментальні дані, ніж рівняння *Менделєєва* – *Клапейрона*. Крім того, використовуючи це рівняння, можна зробити важливі фізичні висновки. Притягання між молекулами приводить до того, що *Ван-дер-Ваальс* назвав внутрішнім тиском. По мірі того, як об'єм зменшується під дією зовнішнього тиску, внутрішній тиск зростає набагато швидше зовнішнього. Якщо притягання виявиться рівним або перевищить дію зовнішнього тиску, молекули зчепляться між собою, і газ перетвориться на рідину. Це ілюструє переконання *Ван-дер-Ваальса*, висловлене в його дисертації, що між газоподібним і рідким станами немає істотної різниці. Ті ж самі сили і ефекти молекулярного об'єму діють в обох станах. Відмінність властивостей газів і рідин пов'язана з відмінністю у величині, а не в типі сил, оскільки молекули можуть розташовуватися ближче або далі одна від одної.

Рівняння *Ван-дер-Ваальса* пояснило виявлене раніше існування критичної температури, різної для різних газів, вище за яку газ, незалежно від величини тиску, не можна було перевести в рідкий стан. Критична температура, критичний об'єм і критичний тиск визначають критичну точку, в якій немає видимої границі між газом і рідиною. *Ван-дер-Ваальс* використовував критичну точку для того, щоб вивести універсальне співвідношення, яке було б справедливим для газів і в якому фігурували б лише критична температура даної речовини, тиск і об'єм.

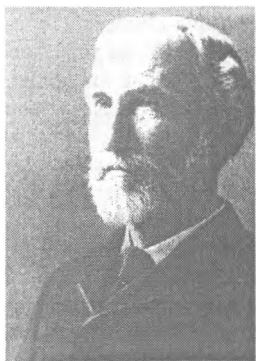
Це послужило основою для формулювання в 1880 році найбільш важливого відкриття *Ван-дер-Ваальса* – закону відповідних станів. Згідно цього закону, якщо поведінка деякого газу і відповідної рідини є відомою при всіх температурах і тисках, то стан будь-якого іншого газу або рідини можна обчислити для будь-якої температури і тиску за умови, що є відомими їх критичні параметри. Цей закон не є досконалим описом надзвичайно складного характеру газів і рідин, проте він є досить точним для того, щоб приблизно визначити умови, необхідні для зрідження газів. Керуючись цим законом, шотландський фізик *Джеймс Дьюар* у 1898 році одержав рідкий водень, а *Камерлінг-Оннес*, нідерландський колега *Ван-дер-Ваальса*, у 1908 році одержав рідкий гелій.

У своїх подальших дослідженнях *Ван-дер-Ваальс* намагався врахувати відхилення від рівняння стану реального газу, вводячи змінний молекулярний об'єм. Він припустив, що молекули здатні утворювати кластер, який потім поводить себе як одна молекула більшого розміру. Оскільки кластер може містити будь-яке число одиничних молекул, газ здатний перетворитися на складну суміш.

Ван-дер-Ваальс одержав у 1910 році Нобелівську премію з фізики «за роботу над рівнянням стану газів і рідин». *О. Монтеліус*, член Шведської королівської академії наук, під час презентації лауреата, сказав, що «дослідження Ван-дер-Ваальса мають величезне значення не тільки для чистої науки. Сучасне конструювання холодильних установок, які нині є таким могутнім фактором нашої економіки і індустрії, базується в основному на теоретичних дослідженнях нагородженого».

Ван-дер-Ваальс був одружений з Анні Магдалені Сміт (одружився в 1864 році). Вона померла, коли три їхні дочки і син були ще дуже малими, вдруге він вже не одружувався. *Ван-дер-Ваальс* вів скромний спосіб життя, у вільний час любив грати в більярді, читати, розкладати пасьянс.

Помер в Амстердамі 8 березня 1923 року.



Гіббс Джозайя Уїллард

(1839–1903)

Американський фізик та математик. Один із засновників хімічної термодинаміки і статистичної фізики. Розробив метод ентропійних діаграм, ввів тривимірні діаграми стану, одержав співвідношення між внутрішньою енергією системи, ентропією і об'ємом, розробив загальну теорію термодинамічної рівноваги, сформулював правило фаз, побудував загальну теорію поверхневих і електрохімічних явищ, розробив теорію гетерогенної рівноваги. Нагороджений медаллю Коплі та медаллю Румфорда. Член Американської академії мистецтв і наук, Лондонського королівського товариства.

Народився 11 лютого 1839 року в Нью-Хейвені (штат Коннектикут) у сім'ї відомого філолога, професора богослов'я. Закінчив Йельський університет, де його успіхи в грецькій мові, латині і математиці були відмічені призами і преміями. У 1863 році одержав ступінь доктора філософії. Став викладачем університету, причому перші два роки викладав латину і лише потім математику. У 1866–1869 роках продовжив освіту в Паризькому, Берлінському і Гейдельберзькому університетах, де познайомився із провідними математиками того часу. Через два роки після повернення в Нью-Хейвен очолив кафедру математичної фізики Йельського університету, де й працював до кінця життя.

Першу роботу в галузі термодинаміки Гіббс подав на розгляд Коннектикутській академії наук у 1872 році. Вона називалася «Графічні методи в термодинаміці рідин» і була присвячена розробленому Гіббсом методу ентропійних діаграм. Метод давав можливість графічно представити всі термодинамічні властивості речовини і зіграв велику роль у технічній термодинаміці. Гіббс розвинув свої ідеї в наступній праці – «Методи геометричного зображення термодинамічних властивостей речовин за допомогою поверхонь» (1873), ввівши тривимірні діаграми стану і одержавши співвідношення між внутрішньою енергією системи, ентропією і об'ємом.

У 1874–1878 роках Гіббс опублікував фундаментальний трактат «Про рівновагу гетерогенних речовин», що став основою хімічної термодинаміки. У ньому він виклав загальну теорію термодинамічної рівноваги і метод термодинамічних потенціалів, сформулював правило фаз (яке нині носить його ім'я), побудував загальну теорію поверхневих і електрохімічних явищ, вивів фундаментальне рівняння, яке встановлює зв'язок між внутрішньою енергією термодинамічної системи і термодинамічними потенціалами та дає змогу визначати напрямок перебігу хімічних реакцій і умови рівноваги для гетерогенних систем. Теорія гетерогенної рівноваги – найбільш абстрактна із всіх теорій Гіббса – знайшла в подальшому широке практичне застосування.

Роботи Гіббса з термодинаміки були мало відомими в Європі до 1892 року. Одним з перших оцінив значення його графічних методів Дж. Максвелл, який побудував декілька моделей термодинамічних поверхонь для води.

У 1880-х роках Гіббс захопився роботами У. Гамільтона по кватерніонах і алгебраїчними роботами Г. Грассмана. Розвиваючи їхні ідеї, він створив векторний аналіз в його сучасному вигляді. У 1902 році роботою «Основні принципи статистичної механіки» Гіббс завершив створення класичної статистичної фізики. Розроблені ним статистичні методи дослідження дають можливість одержувати термодинамічні функції, які характеризують стан систем. Гіббс створив загальну теорію флуктуацій і описав необоротні фізичні процеси. Із його ім'ям пов'язані такі поняття, як «парадокс Гіббса», «канонічний, мікроканонічний і великий канонічний розподіли Гіббса», «адсорбційне рівняння Гіббса», «рівняння Гіббса-Дюгема» та багато інших.

Помер Гіббс в Йелі 28 квітня 1903 році.

В 1950 році його погруддя помістили в «Галереї слави великих американців».

Больцман Людвіг (1844–1906)

Австрійський фізик, один із засновників статистичної фізики і фізичної кінетики. Вивів основне кінетичне рівняння газів, досліджував необоротні процеси, ввів Н-функцію, дав статистичне обґрунтування другому началу термодинаміки. Член Віденської академії наук (1895) і багатьох академій світу. Універсальна стала к названа сталою Больцмана на його честь.



Народився 20 лютого 1844 року у Відні. У 1866 році Больцман закінчив Віденський університет. З 1867 року – приват-доцент цього університету. Професор теоретичної фізики університету в Граці (1869–1873), професор математики у Віденському університеті (1873–1876), професор експериментальної фізики університету в Граці (1876–1889). У 1889–1894 роках очолював кафедру теоретичної фізики в Мюнхені, у 1894–1900 роках – у Відні, у 1900–1902 роках – у Лейпцигу, а потім знову у Відні.

Наукові інтереси Больцмана охоплювали майже всі галузі фізики (і низку галузей математики). Він є автором робіт з математики, механіки, гідродинаміки, теорії пружності, теорії електромагнітного поля, оптики, термодинаміки та кінетичної теорії газів.

Найбільше значення мають роботи Больцмана з кінетичної теорії газів і статистичного обґрунтування термодинаміки. Больцман застосував (1868–1871) отриманий Максвеллом закон розподілу швидкостей газових молекул до газів, що знаходяться в зовнішньому силовому полі, і встановив формулу «больцманівського розподілу», що використовується в усіх розділах статистичної фізики. Застосовуючи статистичні методи до кінетичної теорії ідеальних газів, Больцман вивів основне кінетичне рівняння газів, яке є основою фізичної кінетики.

Найважливіша заслуга *Больцмана* – дослідження необоротних процесів і статистичне трактування другого начала термодинаміки. У 1872 році *Больцман* ввів *H*-функцію, що характеризує стан замкнутої макроскопічної системи, і довів, що з часом *H*-функція не може зростати (*H*-теорема). Ототожнивши *H*-функцію з ентропією *S* (з протилежним знаком), *Больцман* пов'язав ентропію з *W* – термодинамічною імовірністю: $S = k \cdot \ln W$. Це співвідношення, вигравіруване на пам'ятнику *Больцману* у Відні, дає статистичне обґрунтування другому началу термодинаміки і є основою статистичної фізики. Універсальна стала *k* названа на його честь сталою *Больцмана*.

Больцман був послідовником електромагнітної теорії *Максвелла*. Йому належать перші експериментальні роботи з перевірки справедливості висновків максвелівської теорії електромагнітного поля. Він провів виміри діелектричної проникності газів і твердих тіл і встановив її зв'язок з оптичним показником заломлення. Свої погляди на теорію *Максвелла* *Больцман* виклав у «Лекціях про максвелівські теорії електрики і світла» (1891–1893). У 1884 році *Больцман* теоретично вивів закон випромінювання абсолютно чорного тіла, раніше встановлений *І. Стефаном* експериментально (закон випромінювання *Стефана – Больцмана*). Ця робота зіграла велику роль у розвитку сучасної теорії випромінювання.

Больцману належать також роботи з вивчення поляризації діелектриків, теорії термоелектрики, діамagnetизму й ін. Зокрема, *Больцман* розробив теорію ефекту *Холла*. *Больцман* був відданим прихильником молекулярної теорії. Він різко виступав проти дуже популярних в Австрії і Німеччині наприкінці XIX – початку XX ст. махізму і енергетизму, прихильники якого (*Е. Мах*, *В. Оствальд* і ін.) відмовлялися від пояснення внутрішнього механізму фізичних явищ і визнавали лише «чистий опис».

Больцману доводилося вести напружену ідейну боротьбу, щоб відстояти право молекулярно-атомістичної теорії на існування; його праці не визнавалися його співвітчизниками. Можливо, це відіграло роль у трагічному кінці *Больцмана*: хворий і пригнічений, він покінчив життя самогубством 5 вересня 1906 року.



Камерлінг-Оннес Хейке
(1853–1926)

Нідерландський фізик. Основні роботи виконав в галузі фізики низьких температур та надпровідності. Показав можливість створення незатухаючого струму в кільці, що складається з двох надпровідників, які контактують. Створив класичну електронну теорію. Удостоєний Нобелівської премії з фізики «за дослідження властивостей речовини при низьких температурах, які привели до виробництва рідкого гелію» (1913). Член Нідерландської та багатьох інших академій

наук, почесний доктор Берлінського університету. Був нагороджений золотою медаллю Маттеуччі, медаллю Румфорда і медаллю Франкліна.

Народився 21 вересня 1853 року в Гронінгені на півночі Нідерландів. Його батько *Харм Камерлінг-Оннес* був успішним власником цегельного заводу, мати, вроджена *Анна Гердіна Косрс*, була дочкою архітектора.

Після закінчення середньої школи *Камерлінг-Оннес* у 1870 році вступив до Гронінгенського університету, де вивчав математику і фізику. Ступінь кандидата (приблизно еквівалентну ступеню бакалавра) він отримав в 1871 році. Три семестри *Камерлінг-Оннес* провів в Гейдельберзькому університеті (Німеччина), де його заняттями керували хімік *Роберт Бунзен* і фізик *Густав Кірхгоф*. В 1873 році *Камерлінг-Оннес* повернувся в Гронінген. Через шість років він блискуче захистив докторську дисертацію, в якій запропонував новий доказ обертання Землі.

З 1878 по 1882 рік *Камерлінг-Оннес* читав лекції в Політехнічному училищі (пізніше перетвореному на Технічний університет) Дельфта. Увагу *Камерлінг-Оннеса* привернула теорія газів *Йоханнеса Ван-дер-Ваальса*, в якій враховувались відмінності в поведінці реальних та ідеальних газів. (У той час *Ван-дер-Ваальс* викладав в Амстердамі, і *Камерлінг-Оннес* листувався з ним з приводу молекулярної теорії.)

У 1882 році, у віці двадцяти дев'яти років, *Камерлінг-Оннес* отримав призначення на посаду професора експериментальної фізики Лейденського університету і очолив фізичну лабораторію цього університету. В своїй вступній лекції *Камерлінг-Оннес* проголосив принцип, яким неухильно керувався протягом сорока двох років свого перебування в Лейденському університеті: «Через вимірювання до знання». На думку *Камерлінг-Оннеса*, фізичні лабораторії повинні проводити кількісні вимірювання і ставити якісні експерименти; теоретичні описи повинні підкріплюватися точними вимірами.

Камерлінг-Оннес вважав, що дослідження поведінки газів при низьких температурах може дати важливу інформацію для перевірки теорії відповідних станів. Для досягнення низьких температур необхідно зріджувати гази. *Камерлінг-Оннес* вибрав темою для роботи своєї лабораторії вузьку галузь кріогеніки – дослідження низькотемпературних ефектів. Він побудував великий завод зі зріджування газів для отримання великих кількостей низькотемпературних рідин – кисню, азоту і повітря. Ці рідини були необхідними для проведення експериментів з вивчення властивостей матеріалів і досягнення ще більш низьких температур. Щоб підготувати кваліфікованих асистентів, *Камерлінг-Оннес* в 1909 році відкрив училище для механіків і складувів. Незабаром випускників лейденського училища можна було зустріти у фізичних лабораторіях всього світу. Лабораторія *Камерлінг-Оннеса* стала зразком для науково-дослідних інститутів ХХ століття.

Хоча шотландський учений *Джеймс Дьюар* отримав рідкий водень в 1898 році, тільки *Камерлінг-Оннесу* вдалося налагодити отримання рідкого водню в значних кількостях. Його установка виробляла 4 літри рідкого водню за годину. Для створення установки було необхідним все мистецтво підготовлених *Камерлінг-Оннесом* техніків: механіків – для створення насосів, складувів – для виготовлення прозорих ємностей, крізь стінки

яких можна було б спостерігати за поведінкою речовин при низьких температурах.

Через два роки *Камерлінг-Оннесу* вперше вдалося отримати рідкий гелій при температурі, всього лише на 4 градуси вищій за абсолютний нуль. Деякі учені сумнівалися, що це взагалі можливо.

За допомогою рідкого гелію *Камерлінг-Оннесу* вдалося досягти ще більш низьких температур: 1,38 К у 1909 році та 1,04 К у 1910. Проте основним його завданням залишалося дослідження властивостей речовин при таких низьких температурах. Він вивчав спектри поглинання елементів, фосфоресценцію різних сполук, в'язкість зріджених газів і магнітні властивості речовин. Оскільки температура є мірою теплового руху молекул речовини, а наявність такого руху маскує прояви деяких явищ, зниження температури може, за словами *Камерлінг-Оннеса*, допомогти «підвести завісу, яку простягають над внутрішнім світом атомів і електронів теплових рухів при звичайних температурах».

Своє вражаюче відкриття *Камерлінг-Оннес* зробив у 1911 році. Він виявив, що при низьких температурах електричний опір деяких металів повністю зникає. Це явище *Камерлінг-Оннес* назвав надпровідністю. В 1957 році *Джон Бардін*, *Леон Купер* і *Дж. Роберт Шріффер* запропонували теоретичне пояснення явища надпровідності.

Камерлінг-Оннес був нагороджений Нобелівською премією з фізики 1913 року «за дослідження властивостей речовини при низьких температурах, які привели до виробництва рідкого гелію». Представляючи лауреата, *Теодор Нордстрем* зі Шведської королівської академії наук сказав, що «досягнення таких низьких температур має величезне значення для фізичних досліджень і роботи *Камерлінг-Оннеса* внесуть свій вклад в нові теорії електрона».

Камерлінг-Оннес, що здобув загальну любов і заслужив почесне прізвисько пана Абсолютний Нуль, багато що зробив для розвитку міжнародної співпраці в галузі науки. Він охоче запрошував іноземних учених попрацювати в своїй лабораторії. Заснований ним журнал «Повідомлення з фізичної лабораторії Лейденського університету» став найавторитетнішим виданням в галузі фізики низьких температур. *Камерлінг-Оннес* брав активну участь у розробці методів використання низьких температур: зберіганні харчових продуктів, створенні вагонів-рефрижераторів і виробництві льоду.

В 1887 році *Камерлінг-Оннес* одружився з *Елізабет Білефельд*. У подружжя народився син.

Інтереси *Камерлінг-Оннеса* не замикалися в стінах його лабораторії. Він був відданим сім'янином, і його колеги відгукувалися про нього як про людину великої чарівності і скромності. Під час Першої світової війни він брав участь в організації допомоги голодуючим дітям різних країн. Інтенсивність його наукової діяльності вражає, особливо з огляду на слабе здоров'я, яким відрізнявся протягом всього свого життя.

Камерлінг-Оннес помер в Лейдені 21 лютого 1926 року після нетривалої хвороби.

Планк Макс Карл Ернст Людвіг (1858–1947)



Німецький фізик. Дав обґрунтування другому началу термодинаміки, обчислив значення сталої Больцмана, вивів закони хімічної рівноваги в газах і розбавлених розчинах, розв'язав проблему випромінювання абсолютно чорного тіла, ввів поняття кванта, розрахував з великою точністю електричний заряд електрона, ввів універсальну сталу (стала Планка). Був нагороджений Нобелівською премією з фізики (1918) «на знак визнання його заслуг в справі розвитку фізики, завдяки відкриттю квантів енергії».

Народився 23 квітня 1858 року в місті Кілі (що належало тоді Пруссії) в сім'ї професора цивільного права *Йоганна Юліуса Вільгельма фон Планка* і *Еми Планк*. У дитинстві хлопчик вчився грати на фортепіано і органі, виявляючи неабиякі музичні здібності. У 1867 році сім'я переїхала до Мюнхена, і там Планк вступив до Королівської Максиміліанівської класичної гімназії, де викладач математики вперше зацікавив хлопчика природничими та точними науками. Після закінчення гімназії в 1874 році він збирався вивчати класичну філологію, пробував свої сили в музичній композиції, але потім віддав перевагу фізиці.

Протягом трьох років Планк вивчав математику і фізику в Мюнхенському і рік – у Берлінському університетах. Один з його професорів у Мюнхені, фізик-експериментатор *Філіп фон Жоллі*, виявився поганим пророком, коли порадив молодому Планку обрати іншу професію, оскільки, за його словами, у фізиці не залишилося нічого принципово нового, що можна було б відкрити. Ця точка зору, поширена у той час, виникла під впливом надзвичайних успіхів фізики XIX століття.

Коли Планк був в Берліні, він ознайомився з публікаціям видатних фізиків *Германа фон Гельмгольца* і *Густава Кірхгофа*, а також зі статтями *Рудольфа Клаузіуса*. Знайомство з цими працями сприяло тому, що наукові інтереси Планка надовго зосередилися на термодинаміці – галузі фізики, в якій на основі невеликого числа фундаментальних законів вивчаються явища теплоти, механічної енергії і перетворень енергії. Вчений ступінь доктора Планк одержав в 1879 році, захистивши в Мюнхенському університеті дисертацію про начала термодинаміки. Наступного року Планк написав ще одну працю з термодинаміки, яка принесла йому посаду молодшого асистента фізичного факультету Мюнхенського університету. У 1885 році він став ад'юнкт-професором Кільського університету, що зміцнило фінансове становище і дало змогу більше часу приділяти науковим дослідженням. Роботи Планка з термодинаміки та їх використання у фізичній хімії і електрохімії здобули йому міжнародне визнання. У 1888 році він став ад'юнкт-професором Берлінського університету і директором Інституту теоретичної фізики (пост директора було створено спеціально для нього). Повним (дійсним) професором він став у 1892 році.

3 1896 року *Планк* зацікавився вимірюваннями, що проводилися в Державному фізико-технічному інституті в Берліні, а також проблемами теплового випромінювання тіл. Як ідеальний еталон для вимірювання і теоретичних досліджень фізики брали уявне абсолютно чорне тіло. Точний кількісний опис спостережуваного розподілу енергії випромінювання в цьому випадку одержав назву проблеми чорного тіла.

Планк під впливом теорії електромагнітної природи світла *Джеймса Клерка Максвелла* (опублікованої в 1873 році та підтвердженій експериментально *Генріхом Герцем* в 1887 році) підійшов до проблеми чорного тіла з точки зору розподілу енергії між елементарними електричними осциляторами, фізична природа яких ніяк не конкретизується.

У 1900 році, після тривалих наполегливих спроб створити теорію, яка задовільно пояснювала б експериментальні дані, *Планку* вдалося вивести формулу, яка, як виявили фізики-експериментатори з Державного фізико-технічного інституту, узгоджувалася з результатами вимірювань з чудовою точністю. Закони *Віна* і *Стефана – Больцмана* також впливали з формули *Планка*. Проте для виведення своєї формули йому довелося ввести радикально нове поняття, що суперечило усім усталеним фізичним принципам. Енергія планківських осциляторів змінюється не неперервно, як прийнято було вважати в традиційній фізиці, а може набувати лише дискретних значень, що збільшуються (або що зменшуються) скінченними порціями. Кожна порція енергії дорівнює деякій сталій (названій сталою *Планка*), помноженій на частоту. Дискретні порції енергії згодом одержали назву квантів. Запропонована *Планком* гіпотеза означувала народження квантової теорії, яка зробила справжню революцію у фізиці.

У 1901 році, спираючись на експериментальні дані з випромінювання чорного тіла, *Планк* обчислив значення сталої *Больцмана* і, використовуючи іншу відому інформацію, розрахував число *Авогадро* (число атомів в одному молі елементу) і зумів з досить високою точністю знайти електричний заряд електрона.

У 1918 році *Планк* був нагороджений Нобелівською премією з фізики. У Нобелівській лекції, прочитаній в 1920 році, *Планк* підвів підсумок своєї роботи і визнав, що «введення кванта ще не привело до створення справжньої квантової теорії».

Сильне враження на *Планка* справила спеціальна теорія відносності *Ейнштейна*, опублікована в 1905 році. Підтримка *Планком* нової теорії чималою мірою сприяла прийняттю фізиками спеціальної теорії відносності. До інших досягнень *Планка* належить виведення рівняння *Фоккера – Планка*, що описує поведінку системи частинок під дією невеликих випадкових імпульсів.

У 1928 році у віці сімдесяти років *Планк* вийшов в обов'язкову формальну відставку, але не обірвав зв'язки з Товариством фундаментальних наук кайзера Вільгельма, президентом якого він став у 1930 році. І на порозі восьмого десятиліття він продовжував дослідницьку діяльність.

Особисте життя *Планка* супроводжувалось трагедіями. Його перша дружина *Марія Меркнун*, з якою він одружився в 1885 році і яка народила йому двох синів і двох дочок-близнят, померла в 1909 році. Двома роками пізніше він одружився на своїй племінниці *Марге фон Хесслін*, від якої у нього також народився син. Старший син *Планка* загинув у Першій світовій війні, а потім

обидві його дочки померли під час пологів. Другий син від першого шлюбу був страчений в 1944 році за участь в невдалій змові проти Гітлера.

Як людина усталених поглядів і релігійних переконань, та і просто як справедлива людина, *Планк* після приходу в 1933 році Гітлера до влади публічно виступав на захист єврейських учених, звільнених зі своїх посад і вимушених емігрувати. Він продовжував служити в різних німецьких учених товариствах в надії зберегти хоч якусь частину німецької науки і освіти від повного знищення. Після того, як його будинок і особиста бібліотека згоріли під час повітряного нальоту на Берлін, *Планк* і його дружина намагалися знайти притулок в маєтку Рогец неподалік від Магдебурга, де опинилися між відступаючими німецькими військами і наступаючими силами союзних військ. Врешті-решт подружжя *Планк* розшукали американці і поселили їх у безпечний на той час Геттінген.

Планк глибоко цікавився філософськими проблемами, пов'язаними з причиновістю, етикою і свободою волі, і виступав на ці теми у пресі та перед професійними і непрофесійними аудиторіями. Він виконував обов'язки пастора (хоч і не мав сану) в Берліні. *Планк* був глибоко переконаний в тому, що наука доповнює релігію і вчить правдивості і шанобливості.

Через все своє життя *Планк* проніс любов до музики, що спалахнула в ньому ще в ранньому дитинстві. Прекрасний піаніст, він часто грав камерні твори зі своїм другом *Ейпштейном*, поки той не залишив Німеччину. *Планк* був також прекрасним альпіністом і майже кожну свою відпустку проводив в Альпах.

Окрім Нобелівської премії, *Планк* був нагороджений медаллю Коплі Лондонського королівського товариства (1928) і премією Гете міста Франкфурта-на-Майні (1946). Німецьке фізичне товариство назвало на його честь свою вищу нагороду (медаль *Планка*), і сам *Планк* був першим володарем цієї почесної нагороди. На честь його 80-річчя одна з малих планет була названа Планкіаною, а після закінчення Другої світової війни Товариство фундаментальних наук кайзера Вільгельма було перейменовано на Товариство *Макса Планка*. *Планк* був членом Німецької і Австрійської академій наук, а також наукових товариств і академій Англії, Данії, Ірландії, Фінляндії, Греції, Нідерландів, Угорщини, Італії, Радянського Союзу, Швеції, України і Сполучених Штатів.

Помер *Планк* у Геттінгені 4 жовтня 1947 року, за шість місяців до свого 90-річчя. На його могильній плиті вибито тільки ім'я, прізвище і чисельне значення сталої *Планка*.

Нернст Вальтер (1864–1941)

Німецький фізик та хімік. Один із засновників фізичної хімії; сформулював третє начало термодинаміки, дав обґрунтування неможливості абсолютного нуля, займався вивченням дії магнетизму і теплоти на електричний струм, вивів закон, що встановлює залежність



між електрорушійною силою й йонною концентрацією (рівняння *Нернста*), видав підручник фізичної хімії «Теоретична хімія з погляду закону Авогадро і термодинаміки». Член Берлінської академії наук і Лондонського королівського товариства. Був нагороджений Нобелівською премією з хімії у 1920 році «на знак визнання його робіт з термодинаміки».

Народився 25 червня 1864 року в Брізені, містечку Східної Пруссії (тепер Вомбжезьно, Польща). *Нерист* був третьою дитиною в сім'ї пруського судді з цивільних справ *Густава Нериста* і *Оттілії (Нергер) Нерист*. У гімназії в Грауденці він вивчав природничі науки, літературу і класичні мови і в 1883 році закінчив її першим учнем у класі. *Нерист* хотів стати поетом, але його вчитель хімії прищепив йому інтерес до наук.

З 1883 по 1887 роки *Нерист* вивчав фізику в університетах Цюриха (у *Генріха Вебера*), Берліна (у *Германа фон Гельмгольца*), Граца (у *Людвіга Больцмана*) і Вюрцбурга (у *Фрідріха В. Г. Кольрауша*). *Больцман*, який надавав велике значення тлумаченню природних явищ, виходячи з теорії атомної будови речовини, спонукав *Нериста* зайнятися вивченням змішаної дії магнетизму і теплоти на електричний струм. Робота, виконана під керівництвом *Кольрауша*, привела до відкриття: металевий провідник, нагрітий з одного кінця і розташований перпендикулярно електричному полю, генерує електричний струм. За проведене дослідження *Нерист* у 1887 році одержав докторський ступінь.

Приблизно в цей же час *Нерист* познайомився з хіміками *Свайте Ареніусом*, *Вільгельмом Оствальдом* і *Якобом Ваит-Гоффом*. *Оствальд* і *Ваит-Гофф* на той час почали випускати «Журнал фізичної хімії», присвячений дослідженням, в яких фізичні методи використовувались для вирішення хімічних проблем. У 1887 році *Нерист* став асистентом *Оствальда* в Лейпцизькому університеті, і незабаром його почали вважати одним із засновників нової дисципліни – фізичної хімії, незважаючи на те, що він був значно молодшим за *Оствальда*, *Ваит-Гоффа* і *Ареніуса*.

В Лейпцизі *Нерист* працював і над теоретичними, і над практичними проблемами фізичної хімії. У 1888 і 1889 роках він вивчав поведінку електrolітів при пропусканні електричного струму і відкрив фундаментальний закон, відомий як рівняння *Нериста*. Закон встановлює залежність між електрорушійною силою (різницею потенціалів) і йонною концентрацією. Рівняння *Нериста* дає змогу передбачити максимальний робочий потенціал, який може бути одержаним у результаті електрохімічної взаємодії (наприклад, максимальну різницю потенціалів хімічної батареї), коли є відомими тільки прості фізичні показники: тиск і температура. Таким чином, цей закон пов'язує термодинаміку з електрохімічною теорією. Завдяки цій роботі 25-річний *Нерист* завоював всесвітнє визнання.

У 1890–1891 роках *Нерист* займався вивченням речовин, які розчиняючись в рідині і не змішуються одна з одною. Він встановив, що поведінка таких розчинів залежить від концентрації. Закон *Генрі*, який описує розчинність газу в рідині, став пізніше відомим як окремий випадок більш загального закону *Нериста*. Закон розподілу *Нериста* має важливе значення для медицини і біології, оскільки дає змогу досліджувати розподіл речовин в різних частинах живого організму.

У 1891 році *Нерист* був призначений ад'юнкт-професором фізики в Геттінгенському університеті. Два роки опісля був опублікований написа-

ний ним підручник фізичної хімії «*Теоретична хімія з погляду закону Авогадро і термодинаміки*», який перевидавався 15 разів і був основним підручником більше трьох десятиліть. Вважаючи себе фізиком, що займається хімією, *Нерист* визначив новий предмет фізичної хімії як «перетин двох наук, дотепер певною мірою незалежних одна від одної».

В основу фізичної хімії *Нерист* поклав гіпотезу італійського хіміка *Амедео Авогадро*, який вважав, що за нормальних умов в рівних об'ємах будь-яких газів завжди міститься однакове число молекул. Не менше значення мав термодинамічний закон збереження енергії, який лежить в основі всіх природних процесів. *Нерист* підкреслював, що основи фізичної хімії полягають у застосуванні цих двох головних принципів до розв'язання наукових проблем.

У 1894 році *Нерист* став професором фізичної хімії в Геттінгенському університеті і створив Інститут фізичної хімії і електрохімії кайзера Вільгельма. Разом з групою вчених з різних країн, що приєдналася до нього, він займався вивченням таких проблем, як поляризація, діелектричні константи і хімічна рівновага.

У 1905 році *Нерист* залишив Геттінген, щоб стати професором хімії у Берлінському університеті. У тому ж році він сформулював свою «теплову теорему», відому тепер як третє начало термодинаміки. Ця теорема дає змогу скористатися тепловими даними для розрахунку хімічної рівноваги – іншими словами, передбачити, як далеко піде дана реакція, перш ніж буде досягнуто рівноваги. Протягом наступного десятиліття *Нерист* відстоював, постійно перевіряючи, правильність своєї теореми, яка пізніше була використаною в таких абсолютно різних цілях, як перевірка квантової теорії і промисловий синтез аміаку (що було важливим у виробництві вибухових речовин).

У 1912 році *Нерист*, виходячи з виведеного ним теплового закону, обґрунтував недосяжність абсолютного нуля. «Неможливо створити теплову машину, в якій температура речовини знижувалася б до абсолютного нуля». Виходячи з цього висновку, *Нерист* припустив, що в міру того, як температура наближається до абсолютного нуля, виникає тенденція до зникнення фізичної активності речовин. Третє начало термодинаміки справило великий вплив на фізику низьких температур і фізику твердого тіла.

Нерист ще в молодості був автомобілістом-любителем і в роки першої світової війни служив водієм у добровільному автомобільному дивізіоні. Він також працював над створенням хімічної зброї, яку вважав найбільш гуманною, оскільки вона, на його думку, могла б покінчити зі смертельним протистоянням на Західному фронті. Після війни *Нерист* повернувся в свою берлінську лабораторію.

У 1921 році вченому було вручено Нобелівську премію з хімії, присуджену в 1920 році «на знак визнання його робіт з термодинаміки». В своїй Нобелівській лекції *Нерист* повідомив, що «більше 100 проведених ним експериментальних досліджень дозволили зібрати цілком досить даних, що підтверджували нову теорему з тією безпомилковістю, яку допускає точність часом дуже складних експериментів».

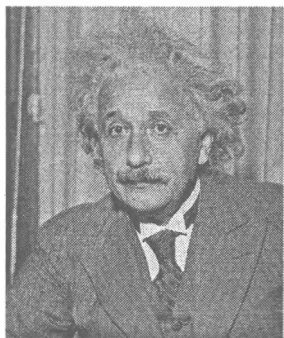
У 1922–1924 роках *Нерист* був президентом Імперського інституту прикладної фізики в Йені, проте, коли післявоєнна інфляція позбавила

його можливості здійснити в інституті ті зміни, які йому хотілося, він повернувся в Берлінський університет як професор фізики.

Аж до кінця своєї професійної діяльності *Нерист* займався вивченням космологічних проблем, що виникли в результаті відкриття ним третього начала термодинаміки (особливо так званою тепловою смертю Всесвіту, проти якої він виступав), а також фотохімією і хімічною кінетикою.

У 1892 році *Нерист* одружився з *Емі Лохмейер*, дочкою відомого в Геттінгені хірурга. У них народилися два сини і донька. Обидва сина загинули під час Першої світової війни. Людина з яскраво вираженою індивідуальністю, *Нерист* пристрасно любив життя, умів дотепно жартувати. Через всю своє життя він проніс захоплення літературою і театром, особливо він обожнював твори Шекспіра. Прекрасний організатор наукових інститутів, *Нерист* допоміг скликати першу Сольвейську конференцію, заснувати Німецьке електрохімічне товариство і Інститут кайзера Вільгельма.

Коли в 1933 році Адольф Гітлер прийшов до влади, *Нерист* чинив опір зусиллям нацистів поставити під сумнів внесок *Альберта Ейнштейна* та інших учених-євреїв, розповідаючи своїм колегам, що антисемітизм *Філіпа фон Ленарда*, *Йоханнеса Штарка* та інших перешкоджатиме прогресу у фізиці і хімії. У 1934 році *Нерист* вийшов у відставку і оселився в своєму домі в Лузатії, де 18 листопада 1941 року раптово помер від серцевого нападу.



Ейнштейн Альберт
(1879–1955)

Фізик-теоретик, один із засновників сучасної теоретичної фізики. Автор теорії відносності, зробив також величезний внесок у створення квантової механіки, розвиток статистичної фізики і космології, розробив першу квантову теорію теплосмисності. Лауреат Нобелівської премії з фізики (1921), присудженої за пояснення фотоефекту.

Народився 14 березня 1879 року в Ульмі (Вюртемберг, Німеччина) в сім'ї дрібного комерсанта. Вчився в католицькій народній школі в Ульмі, потім, після переїзду сім'ї до Мюнхена, в гімназії. Віддавав перевагу самостійним заняттям вдома. Особливо приваблювали його геометрія і популярні книги з природознавства, і незабаром в точних науках він значно випередив своїх однолітків. До 16 років оволодів основами математики, включаючи диференціальне та інтегральне числення. У 1895 році, не закінчивши гімназії, поїхав в Цюріх, де знаходилося Федеральне вище політехнічне училище, що користувалося репутацією відмінного учбового закладу. Проте не склав іспити з сучасних мов та історії і вступив до старшого класу кантональної школи в Аарау. Після закінчення школи в 1896 році *Ейнштейн* став студентом Цюріхського політехнікуму. Тут одним з його вчителів був чудовий математик – *Герман Мінковський* (згодом саме він

надав спеціальній теорії відносності закінченої математичної форми). Під час навчання *Ейнштейн* велику частину часу працював у фізичній лабораторії, а в решту часу читав, головним чином, класичні праці *Г. Кірхгофа*, *Дж. Максвелла*, *Г. Гельмгольца* та інших. Він вважав за краще опановувати наукові проблеми, довго розмірковуючи над ними, а не слухаючи і записуючи лекції.

Після випускного іспиту в 1900 *Ейнштейн* протягом двох років не мав постійного місця роботи. Він деякий час працював викладачем фізики в *Шаффгаузені*, давав приватні уроки, а потім за рекомендацією друзів одержав місце технічного експерта в Швейцарському патентному бюро в *Берні*, де він пропрацював 7 років (1902–1907) і вважав цей час найщасливішим і дуже плідним періодом у своєму житті. Робота не вимагала від нього особливих зусиль і залишала багато вільного часу.

У 1905 році в журналі «*Annalen der Physik*» вийшли роботи *Ейнштейна*, що принесли йому світову славу. З цієї миті простір і час назавжди перестали бути тим, чим були раніше (спеціальна теорія відносності), квант і атом знайшли реальність (фотоефект і броунівський рух), маса стала однією з форм енергії ($E = mc^2$).

Хронологічно першими були дослідження *Ейнштейна* з молекулярної фізики (1902 рік). Вони присвячені проблемі статистичного опису руху атомів і молекул і взаємозв'язку руху і теплоти. У цих роботах *Ейнштейн* дійшов висновків, що істотно доповнили результати, які були одержані *Л. Больцманом* і *Дж. Гіббсом*. В центрі уваги *Ейнштейна* в його дослідженнях з теорії теплоти знаходився броунівський рух. У статті 1905 року «*Про рух частинок...*» він за допомогою статистичних методів показав, що між швидкістю руху частинок, їхніми розмірами і коефіцієнтами в'язкості рідин існує кількісне співвідношення, яке можна перевірити експериментально. Він надав остаточну математичну форму статистичному поясненню цього явища, представленому раніше польським фізиком *М. Сمولуховським*. Закон броунівського руху *Ейнштейна* був повністю підтверджений в 1908 році дослідями французького фізика *Ж. Перрена*. Роботи з молекулярної фізики доводили правильність уявлень про те, що теплота є формою енергії хаотичного руху молекул. Одночасно вони підтверджували атомістичну гіпотезу, а запропонований *Ейнштейном* метод визначення розмірів молекул і його формула для броунівського руху давали змогу визначити число молекул.

Якщо роботи з теорії броунівського руху продовжили і логічно завершили попередні роботи у галузі молекулярної фізики, то роботи з теорії світла, що теж базувалися на зробленому раніше відкритті, носили революційний характер. У своєму вченні *Ейнштейн* спирався на гіпотезу, висунуту в 1900 році *Планком*, про квантування енергії матеріального осцилятора. Але *Ейнштейн* пішов далі і постулював квантування самого світлового випромінювання, розглядаючи останнє як потік квантів світла, або фотонів (фотонна теорія світла). Це дозволяло простим способом пояснити фотоелектричний ефект – вибивання електронів з металу світловими променями, явище, виявлене в 1886 році *Г. Герцем*, яке не вкладалося в рамки хвильової теорії світла. Через дев'ять років запропонована *Ейнштейном* інтерпретація була підтвердженою дослідженнями американського фізика *Міллікена*, а в 1923 році реальність фотонів стала очевидною

з відкриттям ефекту *Комптона* (розсіяння рентгенівських променів на електронах, слабо пов'язаних з атомами).

У 1905 році була опублікована робота *Ейнштейна* «До електродинаміки рухомих тіл». У ній викладалася спеціальна теорія відносності, яка узагальнювала ньютонівські закони руху і переходила в них за умови малих швидкостей руху ($v \ll c$).

Виходячи зі спеціальної теорії відносності, *Ейнштейн* у тому ж 1905 році відкрив закон взаємозв'язку маси і енергії. Принцип еквівалентності маси і енергії дав змогу спростити всі закони збереження. Обидва закони – збереження маси і збереження енергії, що до цього існували окремо, перетворилися на один загальний закон: для замкнутої матеріальної системи сума маси і енергії залишається незмінною при будь-яких процесах. Закон *Ейнштейна* лежить в основі всієї ядерної фізики.

У 1907 році *Ейнштейн* поширив ідеї квантової теорії на фізичні процеси, не пов'язані з випромінюванням. Розглянувши теплові коливання атомів в твердому тілі і використовуючи ідеї квантової теорії, він пояснив зменшення теплоємності твердих тіл зі зниженням температури, розробивши першу квантову теорію теплоємності.

В кінці 1909 року *Ейнштейн* одержав місце екстраординарного професора теоретичної фізики Цюрихського університету. Тут він викладав тільки три семестри, потім одержав почесне запрошення на кафедру теоретичної фізики Німецького університету в Празі. Празький період ознаменувався його новими науковими досягненнями. Виходячи з свого принципу відносності, він в 1911 році в статті «Про вплив сили тяжіння на поширення світла» заклав основи релятивістської теорії тяжіння.

Влітку 1912 року *Ейнштейн* повернувся до Цюриха, де у Вищій технічній школі було створено кафедру математичної фізики. Тут він зайнявся розробкою математичного апарату, необхідного для подальшого розвитку теорії відносності. В 1913 році була опублікована праця *Ейнштейна* разом з *Марселем Гросманом* під назвою «Проект узагальненої теорії відносності і теорії тяжіння».

До Берліну *Ейнштейн* прибув у квітні 1914 року, будучи вже членом заснованої Лейбніцом Академії наук (1913), і почав працювати в створеному *Гумбольдтом* університеті. У Берліні *Ейнштейн* провів 19 років. Він читав лекції, вів семінари, регулярно брав участь в роботі колоквіуму, який протягом навчального року раз на тиждень проводився у Фізичному інституті.

У 1915 році він закінчив створення загальної теорії відносності. В 1916 році *Ейнштейн* представив ще одну роботу, в якій запропонував ідею замкнутого Всесвіту. У 1916–1917 роках вийшли праці *Ейнштейна*, присвячені квантовій теорії випромінювання. В другій половині 1920-х років *Ейнштейн* почав розробляти єдину теорію поля, яка повинна була об'єднати електромагнітне і гравітаційне поля на загальній математичній основі.

В той час політична ситуація в Німеччині ставала все більш напруженою. Почалася планомірна кампанія проти творця теорії відносності, якою керувала група антисемітів. Незабаром *Ейнштейну* було запропоновано кафедру в Лейдені, але він відмовився і висловив готовність прийняти звання екстраординарного почесного професора (голландська «виїзна» професура залишалася за ним аж до 1933 року).

У березні 1922 року *Ейнштейн* поїхав з лекціями до Парижа, а восени зробив велику зарубіжну поїздку – до Китаю і Японії. По дорозі назад він

вперше відвідав Палестину. Після 1925 року *Ейнштейн* не виїжджав далеко і жив у Берліні, здійснюючи лише поїздки до Лейдена для читання лекцій, а влітку до Швейцарії, на узбережжя Північного або Балтійського морів. Навесні 1929 року з нагоди п'ятдесятиріччя ученого магістрат Берліна подарував йому ділянку лісистой місцевості на березі Темплінського озера, де він проводив багато часу. Починаючи з 1930 року *Ейнштейн* проводив зимові місяці в Каліфорнії. У Пассаденському технологічному інституті він читав лекції про результати своїх досліджень.

Під час приходу Гітлера до влади на початку 1933 року *Ейнштейн* проживав в Пассадені і з того часу ніколи не ступав на німецьку землю. У березні 1933 він заявив про свій вихід з Пруської академії наук і відмовився від пруського громадянства.

3 жовтня 1933 року *Ейнштейн* почав працювати в Принстонському університеті, а незабаром одержав американське громадянство, залишаючись громадянином Швейцарії. Він продовжував свої роботи з теорії відносності; велику увагу приділяв спробам створення єдиної теорії поля.

Перебуваючи в США, *Ейнштейн* намагався подавати моральну і матеріальну підтримку німецьким антифашистам. Мирне співіснування, заборона ядерної зброї, боротьба проти пропаганди війни – ці питання хвилювали *Ейнштейна* в останні роки його життя не менше, ніж фізика.

Помер *Ейнштейн* в Принстоні (США) 18 квітня 1955 року. Його прах був розвіяний друзями в місці, яке повинне назавжди залишитися невідомим.

Еренфест Пауль

(1880–1933)

Нідерландський фізик-теоретик. Його наукові інтереси концентрувались у галузі термодинаміки, статистичної механіки, ядерної фізики, теорії відносності, квантової теорії. Ввів класифікацію фазових переходів. Іноземний член Академії наук СРСР (1924), член Нідерландської академії наук.

Народився у Відні 18 січня 1880 року. Був учнем *Л. Больцмана*. Закінчив Віденський університет у 1904 році, потім разом зі своєю дружиною – російським фізиком *Т. А. Афanasьвою-Еренфест* (яка вивчала математику в Геттінгенському університеті) – переїхав до Росії. З 1907 до 1912 рік працював у Петербурзі, де викладав у Політехнічному інституті і керував теоретичним семінаром. Він зробив великий внесок в становлення та розвиток теоретичної фізики в Росії.

В 1912 році *Еренфест* переїхав до Нідерландів, де отримав кафедру *Лоренца* в Лейденському університеті.

Основні роботи присвячено термодинаміці, статистичній механіці, ядерній фізиці, теорії відносності, квантовій теорії. В 1911 році разом з *Т. А. Афanasьвою* провів логічний аналіз статистичної механіки, запропонував «квазіергодичну теорію». В 1933 році ввів поняття фазових переходів I та II родів.

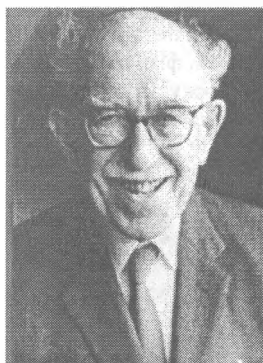


В галузі квантової статистики сформулював так звану адіабатну гіпотезу. В 1931 році разом з *Р. Оппенгеймером* показав, що ядра з непарним атомним номером описуються статистикою *Фермі-Дірака*, а з парним – статистикою *Бозе-Ейнштейна* (теорема *Еренфеста-Оппенгеймера*), і відзначив у зв'язку з цим, що загальноприйнята на той час протонно-електронна гіпотеза будови ядер стосовно ядра азоту-14 приводить до протиріч із відомими властивостями азоту.

Створив школу фізиків (*С. Гаудсміт, Х. Крамере, Д. Костер, Дж. Уленбек, І. Бюргері, В. Г. Бурсіан, Г. Г. Вейхард, Ю. А. Крутков, В. К. Фредеріке* й ін.).

В останні роки життя *Еренфест* втратив віру у власні сили. Крім того, його весь час переслідувала думка про невиліковно хворого молодшого сина.

Пауль Еренфест покінчив життя самогубством 25 вересня 1933 року в Амстердамі.



Штерн Отто

(1888–1969)

Німецький фізик-експериментатор. Розробив метод молекулярних пучків, за допомогою якого виміряв розподіл швидкостей молекул, магнітні моменти атомів. Відкрив та дослідив дифракцію атомів гелію і визначив їх довжину хвилі, чим підтвердив теорію Луї де Бройля. Виміряв магнітний момент протона. Був членом Національної академії наук США і Американського філософського товариства, почесним доктором багатьох університетів. Нагороджений Нобелівською премією з фізики (1943) «за внесок в розвиток методу молекулярних пучків та відкриття і вимірювання магнітного моменту протона».

Народився 17 лютого 1888 року в Сілезії, в Зорау (нині Зорі, Польща) в сім'ї торговця зерном. В 1906 році закінчив середню школу в Бреслау (нині Вроцлав). Батько вважав за необхідне дати дітям сучасну освіту, тому *Отто* вивчав природничі науки, переїжджаючи з університету в університет – в Бреслау, Фрейбурзі, Мюнхені. Познайомився з *А. Зоммерфельдом*, який розпалив у нього його інтерес до теоретичної фізики, і *О. Луммером* та *Е. Принсгеймом*, видатними фізиками-експериментаторами. Роботи *Л. Больцмана, Р. Клаузіуса* і *В. Нерста* привернули його увагу до фізичної хімії, і в 1912 році в Бреслау *Штерн* захистив докторську дисертацію з цієї спеціальності.

Після захисту *Штерн* перебрався до Відня і став одним з асистентів *А. Ейнштейна*, а в 1913 році поїхав з ним до Цюриха. Пізніше *Штерн* писав, що найбільше враження на нього справили не роботи *Ейнштейна* в галузі квантової механіки і теорії випромінювання, не сформульована ним теорія відносності, а його вміння вибирати найактуальнішу на даний момент фізичну задачу і знаходити найефективніший шлях її розв'язання.

В 1914 році почалася Перша світова війна, і *Штерна* призвали до німецької армії. Він потрапив до Польщі, служив в метеозагоні; його обов'язком було лише щоденно знімати покази з ряду приладів, тому він міг продовжувати свої теоретичні дослідження. В 1916 році *Штерна* перевели в лабораторію *Нернста* в Берлінському університеті, де він та інші учені, у тому числі *М. Борн* і *Дж. Франк*, виконували різні дослідження за дорученням військового відомства. Після війни *Борн* став директором Інституту теоретичної фізики Франкфуртського університету і запросив *Штерна* на посаду асистента.

Незабаром *Штерн* задумав отримати експериментальне підтвердження молекулярно-кінетичної теорії; для цього він розробив метод молекулярних пучків і в 1920 році побудував функцію розподілу за швидкостями для атомів срібла. Проте сама експериментальна методика виявилася такою багатообіцяючою, що в 1922 році з її допомогою *Штерн* і його колега *В. Герлах* довели наявність магнітного моменту атома і тим самим експериментально підтвердили справедливості квантової теорії (дослід *Штерна* – *Герлаха*).

В 1921 році *Штерн* був призначений професором фізики Ростоцького університету, а в 1923 став професором Гамбурзького університету. В 1929 році *Штерн* спільно з *І. Естерманом* спостерігали дифракцію пучка атомів гелію на кристалі фториду літію – так було експериментально підтверджено наявність хвильових властивостей навіть у таких важких частинок, як атоми. В подальші роки *Штерн* і *Естерман* виміряли магнітний момент протона – він виявився удвічі більшим, ніж передбачала теорія.

В 1933 році, з приходом до влади Гітлера, *Естерман* і багато інших учених-євреїв були звільнені з Фракфуртського університету. На знак протесту *Штерн* подав у відставку і разом з *Естерманом* прийняв запрошення фізичного факультету Технологічного інституту *Карнегі* в Пітсбурзі (США). Отримав посаду професора-дослідника, брав участь у створенні лабораторії молекулярних пучків. В 1939 році отримав американське громадянство, під час Другої світової війни служив консультантом міністерства оборони США.

В 1944 році *Штерн* був нагороджений Нобелівською премією з фізики (за 1943). Йшла війна, і звичайна церемонія вручення Нобелівської премії не проводилася, тому свою Нобелівську лекцію *Штерн* прочитав в Стокгольмі лише в 1946 році. Того ж року *Штерн* вийшов у відставку і переїхав у Берклі (штат Каліфорнія).

Помер *Штерн* в Берклі 17 серпня 1969 року.

Френкель Яків Ілліч

(1894–1952)

Радянський фізик-теоретик. Займався фізикою твердого тіла, фізикою рідин, фізикою ядра, розробив теорію дифузії та в'язкості, ввів поняття про дефекти кристалічної ґратки – «дефекти за Френкелем», розвинув теорію руху атомів та іонів



у кристалах, ввів поняття про коливально-поступальний рух молекул у рідинах та розвинув кінетичну теорію рідин. Член-кореспондент Академії наук СРСР.

Народився 10 лютого 1894 року в Ростові-на-Дону. У 1913 році вступив на фізико-математичний факультет Санкт-Петербурзького університету. Навесні 1917 року сім'я переїхала до Криму, де Френкель взяв участь в організації Таврійського університету, в якому працював до 1921 року. У 1921 році повернувся до Петрограду і до кінця життя працював у Фізико-технічному інституті на посаді керівника теоретичного відділу. Одночасно викладав у Політехнічному інституті, де протягом 30 років очолював кафедру теоретичної фізики. У 1929 році був обраний член-кореспондентом Академії наук СРСР.

Основні праці Френкеля стосуються фізики рідин, фізики твердого тіла, магнетизму, фізики ядра. Застосувавши квантову механіку до електронної теорії металів, Френкель вперше сформулював основні концепції квантової теорії електропровідності, встановив основне положення сучасної електронної теорії: що кінетична енергія електронів провідності в металах практично не залежить від температури, а визначається квантовими умовами. Розвинув теорію руху атомів та іонів у кристалах, ввів поняття про дефекти кристалічної ґратки – «дефекти за Френкелем» та поняття про рухомі дірки (діркова провідність), одержав теоретичний вираз для електропровідності іонних кристалів. У 1931 році розробив теорію поглинання світла твердими діелектриками та запропонував ідею екситонів.

Пояснив природу феромагнетизму, розробивши у 1928 році незалежно від Гейзенберга першу квантовомеханічну теорію феромагнетизму, яка ґрунтується на обмінній взаємодії між електронами. У 1930 році разом з Я. Г. Дорфманом розробив теорію доменної будови феромагнетиків.

Ввів поняття про коливально-поступальний рух молекул у рідинах та розвинув кінетичну теорію рідин, а також молекулярну теорію текучості твердих тіл, теорію дифузії та в'язкості.

У 1936 році першим ввів поняття температури збудженого атомного ядра, незалежно від Н. Бора розробив крапельну модель ядра і незалежно від нього та Дж. Уілера сформулював у 1939 році основи теорії поділу важких ядер, передбачив спонтанний поділ.

Виконав також низку астрофізичних, біофізичних та геофізичних досліджень. Розвинув теорію виродженого релятивістського газу та застосував її до проблеми будови зірок, вирахував границю для маси стабільної зірки, речовина якої перебуває у виродженому стані. Френкель був автором курсів теоретичної фізики, що були видані у різні роки: «Статистична механіка», «Електродинаміка», «Хвильова механіка», «Курс теоретичної механіки на основі векторного та тензорного аналізу», «Кінетична теорія рідин».

Помер Френкель у Ленінграді 23 січня 1954 року.

Капіца Петро Леонідович (1894–1984)



Радянський фізик. Займався фізикою низьких температур, вивчав гідродинаміку тонких шарів рідини, експериментально відкрив явище надплинності, створив надзвичайно продуктивну установку для зрідження гелію. Отримав Нобелівську премію з фізики (1978), «за фундаментальні винаходи і відкриття в галузі фізики низьких температур».

Народився 9 липня 1894 року в Кронштадті у військово-морській фортеці, розташованій на острові у Фінській затоці неподалік від Санкт-Петербурга, де служив його батько *Леонід Петрович Капіца*, генерал-лейтенант інженерного корпусу. Мати *Ольга Ісронімівна Капіца (Стебніцька)* була відомим педагогом і збирачкою фольклору. Після закінчення гімназії в Кронштадті *Капіца* вступив до Петербурзького політехнічного інституту на факультет інженерів-електриків, який закінчив в 1918 році. Наступні три роки він викладав у тому ж інституті. Під керівництвом *А. Ф. Іоффе*, який першим в Росії розпочав дослідження в галузі атомної фізики, *Капіца* разом зі своїм однокурсником *Миколою Семеновим* розробив метод вимірювання магнітного моменту атома в неоднорідному магнітному полі, який в 1921 році був удосконалений *Отто Штерном*.

Студентські роки і початок викладацької роботи *Капіци* припали на Жовтневу революцію і громадянську війну. Це був час голоду та епідемій. Під час однієї з таких епідемій загинула молода дружина *Капіци* – *Надія Чорносвітова*, із з якою вони одружилися в 1916 році, і двоє їхніх маленьких дітей. *Іоффе* наполягав на тому, що *Капіци* необхідно відправитися за кордон, але революційний уряд не давав на це дозволу, поки у справу не втрутився *Максим Горький*, найвпливовіший в той час російський письменник. У 1921 році *Капіци* дозволили виїхати до Англії, де він став співробітником *Ернеста Резерфорда*, який працював у Кавендішській лабораторії Кембріджського університету.

Перші дослідження, проведені у Кембриджі, були присвячені відхиленню α - та β -часток, що випромінюються радіоактивними ядрами в магнітному полі. Експерименти підштовхнули його до створення потужних електромагнітів.

Створення унікального устаткування для вимірювання температурних ефектів, пов'язаних з впливом сильних магнітних полів, на властивості речовини, наприклад, на магнітний опір, привело *Капіцу* до вивчення проблем фізики низьких температур. Щоб досягти таких температур, необхідно було мати в своєму розпорядженні велику кількість зріджених газів. Розробляючи принципово нові холодильні машини і установки, *Капіца* використовував весь свій талант фізика і інженера. Вершиною його творчості в цій галузі стало створення в 1934 році надзвичайно продуктивної установки для зрідження гелію, температура кипіння якого 4.2 К.

У 1923 році *Капіца* став доктором філософії і одержав престижну стипендію імені *Максвелла*. У 1924 році він був призначений заступником

директора Кавендішської лабораторії з магнітних досліджень, а в 1925 році став членом Трініті-коледжу. У 1928 році Академія наук СРСР присвоїла *Каніці* вчений ступінь доктора фізико-математичних наук, а в 1929 році обрала його своїм членом-кореспондентом. В 1930 році *Каніца* стає професором-дослідником Лондонського королівського товариства. За рекомендацією *Резерфорда* Королівське товариство будує спеціально для *Каніци* нову лабораторію, названу лабораторією імені *Монда*, на кошти якої вона була побудована. Її першим директором став *Каніца*. Але йому судилося там пропрацювати всього лише один рік.

Відносини між *Каніцою* і радянським урядом завжди були досить загадовими і незрозумілими. За час свого тринадцятирічного перебування в Англії *Каніца* кілька разів повертався до Радянського Союзу, щоб прочитати лекції, відвідати матір і відпочити. В 1934 році в черговий приїзд його виїзні візи було анульовано радянським урядом, і він був вимушений залишитися на батьківщині. *Резерфорд* та інші друзі *Каніци* неодноразово зверталися до радянського уряду з проханням дозволити йому виїзд для продовження роботи в Англії, але марно.

Резерфорд дозволив радянським властям купити устаткування лабораторії *Монда*. Перевезення і монтаж устаткування в Інституті фізичних проблем зайняли декілька років.

Каніца відновив свої дослідження з фізики низьких температур, зокрема, властивостей рідкого гелію. Він проектував установки для зрідження інших газів. У 1938 році *Каніца* удосконалив невелику турбіну, яка дуже ефективно зріджувала повітря. Йому вдалося виявити надзвичайне зменшення в'язкості рідкого гелію при охолодженні до температури нижче 2.17 К, при якій він переходить в HeII. *Каніца* назвав відкрите ним нове явище надплинністю.

Стаття *Каніци* 1938 року та дві інші праці, опубліковані в 1942 році, належать до його найбільш важливих робіт з фізики низьких температур. *Каніца*, що мав надзвичайно високий авторитет, сміливо обстоював свої погляди навіть під час чисток, що проводилися *Сталіним* у кінці 30-х років. Коли в 1938 році у звинуваченні в шпигунстві на користь нацистської Німеччини було арештовано співробітника Інституту фізичних проблем *Льва Ландау*, *Каніца* домігся його визволення. Для цього йому довелося звернутися в Кремль з погрозою у разі відмови подати у відставку з поста директора інституту.

У жовтні 1941 році він привернув увагу громадськості, виступивши з попередженням про можливість створення атомної бомби.

В 1945 році, коли американці скинули атомну бомбу на Хіросіму, а в Радянському Союзі із ще більшою енергією розвернулися роботи зі створення ядерної зброї, *Каніцу* було знято з поста директора інституту, і протягом восьми років він перебував під домашнім арештом. Він був позбавлений можливості спілкуватися зі своїми колегами з інших науково-дослідних інститутів. У себе на дачі він обладнав невелику лабораторію і продовжував займатися дослідженнями. Через два роки після смерті *Сталіна*, в 1955 році, його був поновлено на посту директора Інституту фізичних проблем, і він обіймав цю посаду до кінця життя.

Повоєнні наукові роботи *Каніци* охоплюють найрізноманітніші галузі фізики, включаючи гідродинаміку тонких шарів рідини і природу кульової

блискавки, але основні його інтереси зосереджуються на мікрохвильових генераторах і вивченні різних властивостей плазми. У 50-х роках, працюючи над створенням мікрохвильового генератора, *Каніца* виявив, що мікрохвилі великої інтенсивності породжують у гелії виразно спостережуваний розряд, що світиться. Вимірюючи температуру в центрі гелієвого розряду, він встановив, що на відстані в декілька міліметрів від межі розряду температура змінюється приблизно на 2 000 000 К. Це відкриття лягло в основу проекту термоядерного реактора з безперервним підігрівом плазми.

Крім досягнень в експериментальній фізиці, *Каніца* проявив себе як блискучий адміністратор і просвітитель.

У 1965 році, вперше після більш ніж тридцятирічної перерви, *Каніца* одержав дозвіл на виїзд з Радянського Союзу в Данію для отримання Міжнародної золотої медалі *Нільса Бора*, що присуджується Датським товариством інженерів-будівників, електриків і механіків. У 1966 році *Каніца* знову побував в Англії, в своїх старих лабораторіях, поділився спогадами про *Резерфорда* в промові, з якою виступив перед членами Лондонського королівського товариства. У 1969 році *Каніца* вперше здійснив поїздку до Сполучених Штатів.

Каніца отримав Нобелівську премію з фізики в 1978 році. Свою нагороду він розділив з *Арно А. Пензіасом* і *Робертом В. Вільсоном*. Представляючи лауреатів, *Ламек Хультен* зі Шведської королівської академії наук сказав: «*Каніца* постає перед нами як один з найбільших експериментаторів нашого часу, незаперечний піонер, лідер і майстер у своїй галузі».

В молодості *Каніца*, знаходячись в Кембриджі, мав мотоцикл, палив люльку і носив костюми з твіду. Свої англійські звички він зберіг на все життя. У Москві, поряд з Інститутом фізичних проблем, для нього було побудовано котедж в англійському стилі. Одяг і тютюн він виписував з Англії. На дозвіллі *Каніца* любив грати в шахи і ремонтувати старовинний годинник.

Помер він 8 квітня 1984 року.

Данилов Віталій Іванович (1902–1954)

Український радянський фізик. Провів рентгенографічний аналіз структури рідин, досліджував переходи речовини з рідкого стану в твердий, вивчав фізику процесів зародження центрів кристалізації і вплив на ці процеси різноманітних факторів. Академік АН УССР (1951).

Народився в селищі Жовте (Ворошиловградської області) 10 квітня 1902 року. У 1926 році закінчив Дніпропетровський університет. В 1933–1944 роках – завідувач лабораторією Дніпропетровського фізико-технічного інституту і одночасно в 1930–1935 роках – завідувач кафедрою Дніпропетровського хіміко-технологіч-



ного інституту, і в 1935–1941 роках – Дніпропетровського університету. З 1945 року – завідувач відділу Лабораторії металофізики АН УССР, а з 1951 року – її директор.

Наукові роботи належать в основному до рентгенографічного дослідження структури рідин, особливо металів і сплавів, та вивчення процесів кристалізації. Сформулював уявлення про їхню будову. Показав, що різноманітні рідкі метали мають неоднакову упаковку атомів і одноатомні рідини можуть мати різну структуру, яка помітно відрізняється від щільної упаковки.

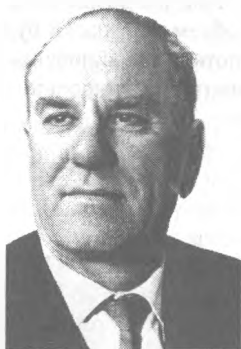
Вирішив низку принципових питань переходу речовини з рідкого стану в твердий, дослідив фізику процесів зародження центрів кристалізації і вплив на ці процеси різноманітних факторів, особливо нерозчинних домішок. Відкрив явище активації і дезактивації домішок, показав, що цими двома процесами визначається кінетика кристалізації і формування структури при литті. Показав, що в основі кристалізації лежить спонтанне зародження центрів кристалізації, а домішки є хоча і важливим фактором, який впливає на зародження центрів кристалізації, але другорядним. Сформулював критерій спонтанної кристалізації і запропонував класифікацію рідин за їхньою схильністю до спонтанної кристалізації.

Отримав державну премію ССРСР в 1950 році.

Помер 19 березня 1954 року.

Голик Олександр Захарович

(1906–1991)



Український радянський фізик. Займався фізикою рідин (автор більш, ніж 200 статей), створив кафедру молекулярної фізики в Київському університеті ім. Т. Г. Шевченка, науковій лабораторії з дослідження аеродисперсних систем та вивчення механічних властивостей полімерів.

Народився 16 квітня 1906 року в сім'ї машиніста в селищі Мерефа Харківської області. З 17 років почав самостійне трудове життя. У 1926 році був направлений на навчання в Інститут народної освіти в Дніпропетровськ. Після закінчення інституту працював асистентом, а потім доцентом в Дніпропетровському університеті. У 1937 році О. З. Голик створює кафедру фізики в Дніпропетровському інституті інженерів залізничного транспорту. Одночасно працює у філіалі Харківського фізико-технічного інституту АН УРСР.

У перші дні Великої Вітчизняної війни О. З. Голик бере участь в евакуації підприємств Дніпропетровська до Магнітогорська. З 1942 року він – у лавах Червоної армії. Закінчивши Вищий військово-політичний інститут, Олександр Захарович у званні капітана направляється на Південно-Західний фронт. Шляхами війни О. З. Голик пройшов від Донбасу до Будапешта.

У 1946 році *Олександр* демобілізується з лав Радянської армії і починає працювати заступником директора Інституту фізичної хімії АН УРСР. У 1951 році він переходить на роботу у Київський університет, де до 1956 року обіймає посаду ректора.

Ще з довоєнних років *Олександра Захаровича* зацікавила одна з найскладніших проблем сучасної фізики – фізика рідин. У цьому напрямі ним виконано кандидатська (1937) та докторська (1950) дисертації і надруковано більше 200 статей. Під керівництвом *Олександра Захаровича* майже 40 науковців підготували і захистили кандидатські і докторські дисертації.

Олександр Захарович виступав як організатор та керівник наукових колективів. У Київському університеті ним створено кафедру молекулярної фізики, наукові лабораторії з дослідження аеродисперсних систем та вивчення механічних властивостей полімерів. У період з 1953 по 1970 роки під його керівництвом було підготовлено і проведено десять всесоюзних нарад з фізики рідин. *О. З. Голик* довгий час керував комісією при Мінвузі СРСР з координації наукових досліджень рідкого стану речовини, був членом науково-технічної ради при Мінвузі УРСР, заступником відповідального редактора «Українського фізичного журналу». Він заснував міжвідомчий збірник з фізики рідкого стану і десять років очолював його редколегію.

Професор *О. З. Голик* вів велику педагогічну роботу. Він створював і удосконалював спеціальні курси, читав загальні курси фізики на фізичному, хімічному і філософському факультетах, приділяв багато уваги методичним і метрологічним питанням фізики. Його лекції були нестандартними, завжди пов'язаними із досягненнями сучасної фізики.

За видатні заслуги у розвитку фізико-математичних наук та підготовку кадрів для народного господарства професору *О. З. Голику* присвоєно звання заслуженого діяча науки УРСР. Він був нагороджений п'ятьма орденами та тринадцятьма медалями, почесними грамотами.

Помер *Олександр Захарович Голик* 5 березня 1991 р. в Києві після тривалої тяжкої хвороби.

Ландау Лев Давидович (1908–1968)

Радянський фізик. Займався фізикою низьких температур, вперше використав поняття матриці густини, працював над магнітною теорією електрона, квантовою електродинамікою, походженням енергії зірок, дисперсією звуку, розсіянням світла, магнітними властивостями матеріалів, надпровідністю, рухом потоків електрично заряджених частинок, фазовими перетвореннями речовин. Нагороджений Нобелівською премією 1962 року «за основоположні теорії конденсованої матерії, особливо рідкого гелію».



Народився 22 січня 1908 року в сім'ї *Давида і Любові Ландау* в Баку. Його батько був відомим інженером-нафтовиком, що працював на місцевих нафтопромислах, а мати – лікарем і займалася фізіологічними дослідженнями. Старша сестра *Ландау* стала інженером-хіміком.

Ландау блискуче закінчив середню школу, коли йому було тринадцять років, але батьки вважали, що він дуже молодий для вищого учбового закладу, і відправили його на рік у Бакинський економічний технікум. У 1922 році *Ландау* вступив до Бакинського університету, де вивчав фізику і хімію; а через два роки він перевівся на фізичний факультет Ленінградського університету.

В 19 років *Ландау* вже мав чотири опубліковані наукові роботи. В одній з них вперше використовувалася матриця густини – нині широко вживаний математичний вираз для опису квантових енергетичних станів. Після закінчення університету в 1927 р. *Ландау* вступив до аспірантури Ленінградського фізико-технічного інституту, де він працював над магнітною теорією електрона і квантовою електродинамікою.

З 1929 по 1931 роки *Ландау* перебував у науковому відрядженні в Німеччині, Швейцарії, Англії, Нідерландах і Данії. Там він зустрічався з засновниками нової тоді квантової механіки, зокрема з *Вернером Гейзенбергом*, *Вольфгангом Паулі* і *Нільсом Бором*. На все життя *Ландау* зберіг дружні почуття до *Нільса Бора*, який мав на нього особливо сильний вплив.

Перебуваючи за кордоном, *Ландау* провів важливі дослідження магнітних властивостей вільних електронів і спільно з *Рональдом Ф. Пайерлсом* дослідження з релятивістської квантової механіки.

Ці роботи поставили його в ряд провідних фізиків-теоретиків. Він навчився працювати зі складними теоретичними системами, і це уміння стало в нагоді йому пізніше, коли він приступив до досліджень з фізики низьких температур.

У 1931 році *Ландау* повернувся до Ленінграду, але незабаром переїхав до Харкова, що був тоді столицею України. Там *Ландау* стає керівником теоретичного відділу Українського фізико-технічного інституту. Одночасно він завідує кафедрами теоретичної фізики в Харківському інженерно-механічному інституті і в Харківському університеті. Академія наук СРСР присвоїла йому в 1934 році вчений ступінь доктора фізико-математичних наук без захисту дисертації, а наступного року він одержав звання професора.

У Харкові *Ландау* публікує праці на такі різні теми, як походження енергії зірок, дисперсія звуку, передача енергії при зіткненнях, розсіяння світла, магнітні властивості матеріалів, надпровідність, фазові перетворення речовин і рух потоків електрично заряджених частинок. Це створює йому репутацію надзвичайно різностороннього теоретика.

Роботи *Ландау* з електрично взаємодіючих частинок виявилися корисними згодом, коли виникла фізика плазми.

Запозичуючи поняття з термодинаміки, він висловив чимало новаторських ідей щодо низькотемпературних систем. Роботи *Ландау* об'єднують одна характерна риса – віртуозне застосування математичного апарату для вирішення складних завдань. *Ландау* зробив великий внесок у квантову теорію і в дослідження природи і взаємодії елементарних частинок.

Надзвичайно широким був діапазон його досліджень, що охоплює майже всі галузі теоретичної фізики. Це привернуло до Харкова багато обдарованих студентів і молодих учених, зокрема *Євгенія Михайловича Ліфшица*, який став не тільки найближчим співробітником *Ландау*, але і його другом. Школа *Ландау* перетворила Харків на провідний центр радянської теоретичної фізики.

Переконаний в необхідності ґрунтовної підготовки теоретиків у всіх галузях фізики, *Ландау* розробив жорстку програму підготовки, яку він назвав «теоретичним мінімумом». Вимоги до претендентів на право брати участь в роботі керованого ним семінару були настільки високі, що за тридцять років, незважаючи на невичерпний потік охочих, екзамени з «теоремінімуму» складало лише сорок чоловік. Тим, хто витримав іспити, *Ландау* щедро приділяв свій час, надавав їм свободу у виборі предмету дослідження.

Зі своїми учнями і близькими співробітниками, які з любов'ю називали його *Дау*, він підтримував дружні стосунки. Для допомоги своїм учням в навчанні *Ландау* в 1935 році створив вичерпний курс теоретичної фізики, опублікований ним і *Е. М. Ліфшицем* у вигляді серії підручників, зміст яких автори переглядали і оновлювали протягом подальших двадцяти років. Ці підручники, перекладені багатьма мовами, в усьому світі заслужено вважаються класичними. За створення цього курсу автори в 1962 році були відзначені Ленінською премією.

У 1937 році *Ландау* на запрошення *Петра Капиці* очолив відділ теоретичної фізики в новоствореному Інституті фізичних проблем у Москві. Але наступного року *Ландау* був заарештований за хибним звинуваченням у шпигунстві на користь Німеччини. Тільки втручання *Капиці*, який звернувся безпосередньо в Кремль, дозволило добитися звільнення *Ландау*.

Коли *Ландау* переїхав з Харкова до Москви, експерименти *Капиці* з рідким гелієм йшли повним ходом. *Капица* назвав HeII надплинною рідиною. *Ландау* пояснив надплинність, використовуючи принципово новий математичний апарат. Тоді як інші дослідники застосовували квантову механіку до поведінки окремих атомів, він розглянув квантові стани об'єму рідини, ніби та була твердим тілом. *Ландау* висунув гіпотезу про існування двох компонент руху або збудження: фононів, що описують відносно нормальне прямолінійне розповсюдження звукових хвиль при малих значеннях імпульсу і енергії, і ротонів, що описують обертальний рух, тобто складніший прояв збуджень при вищих значеннях імпульсу і енергії. Спостережувані явища обумовлені внесками фононів і ротонів та їх взаємодією.

Рідкий гелій, як стверджував *Ландау*, можна розглядати як «нормальну» компоненту, занурену в надплинний «фон».

Теорія *Ландау* дала змогу пояснити поширення двох різних хвиль, так званого першого і другого звуку, що мають різні властивості. Перший звук – це звичайні звукові хвилі, другий – температурна хвиля. Теорія *Ландау* допомогла також істотно просунутися в розумінні природи надпровідності.

Під час Другої світової війни *Ландау* займався дослідженнями горіння і вибухів, ударних хвиль на великих відстанях від джерела.

Після закінчення війни і до 1962 року він працював над розв'язанням різних задач, зокрема, вивчав рідкісний ізотоп He^3 і передбачив для нього існування нового типу поширення хвиль, який був названий ним «нульовим звуком». Зазначимо, що швидкість другого звуку в суміші двох ізотопів при температурі абсолютного нуля прагне до нуля.

Ландау брав участь і в створенні атомної бомби в Радянському Союзі.

Незадовго до того, як йому виповнилося п'ятдесят чотири роки, *Ландау* потрапив в автокатастрофу і одержав важкі травми. Лікарі з Канади, Франції, Чехословаччини і Радянського Союзу боролися за його життя. Протягом шести тижнів він залишався без свідомості і майже три місяці не впізнавав навіть своїх близьких. За станом здоров'я *Ландау* не міг поїхати до Стокгольма для отримання Нобелівської премії 1962 року, якою він був нагороджений. Премію було вручено йому в Москві послом Швеції в Радянському Союзі.

Ландау був одружений (з 1937 року) з *Конкордією Дробанцевою*, інженером-технологом харчової промисловості з Харкова. У них народився син, що працював згодом фізиком-експериментатором в тому ж Інституті фізичних проблем, в якому тривалий час працював його батько.

Ландау не терпів пихатості, і його гостра, часто дотепна критика іноді створювала враження про нього як про людину холодну і навіть неприємну. Але *П. Капіца*, який добре знав *Ландау*, говорив про нього як про «людину дуже добру і чуйну, завжди готову прийти на допомогу несправедливо скривдjenим людям».

Крім Нобелівської і Ленінської премій, *Ландау* було присуджено три Державні премії СРСР. Йому було присвоєно звання героя Соціалістичної праці. У 1946 році його було обрано в Академію наук СРСР. Був членом академій наук Данії, Нідерландів і США, Американської академії наук і мистецтв, Французького фізичного товариства, Лондонського фізичного товариства і Лондонського королівського товариства.

Ландау помер у Москві від ускладнень, які виникли від одержаних ним травм, 1 квітня 1968 року.

Після смерті *Ландау Е. М. Ліфшиц* зазначив одного разу, що *Ландау* «завжди прагнув спростити складні питання і показати якомога ясніше фундаментальну простоту, властиву основним явищам, що описуються законами природи. Особливо він пишався, коли йому вдавалося, як він говорив, «тривіалізувати» задачу».

Підсумки змісту викладеного курсу

У викладеному курсі ми розглянули основні ідеї термодинаміки, і це було зроблено шляхом узагальнення експериментальних даних, приблизно так, як це здійснювалось в історії розвитку термодинаміки. Ми не торкалися проблем аксіоматики термодинаміки, вважаючи їх очевидними, а це не завжди так, і тому в цьому напрямі продовжуються дослідження. Виконуються термодинамічні обчислення і багатьох конкретних явищ. Наприклад, за останні роки було значно удосконалено термодинамічну теорію фазових переходів і критичних явищ (Семенченко, Шиманський, Солдатова, Скрипов).

Нами тільки побічно було зачеплено аспект статистичної фізики у тому вигляді, яким його створив Гіббс. Зусиллями Боголюбова, Юхновського, Ротта, Майєра, Урселла та інших вчених було розроблено різні варіанти цього методу, такі як метод кореляційних функцій, метод частинкових функцій розподілу і т. ін. Поряд з розвитком нових обчислювальних методів розв'язуються конкретні статистичні задачі. Наприклад, Онзагером було точно обраховано двовимірну модель Ізінга. За розвиток ренормалізаційного методу аналізу фазових перетворень Кеннет Вільсон у 1984 році одержав Нобелівську премію. Боголюбов М. М. за побудову теорії рідин був нагороджений державною премією. Зараз розв'язуються задачі статистичних обчислень поведінки систем із складними молекулами (рідкі кристали, полімери, біомолекули).

Пригожін одержав Нобелівську премію за розвиток термодинаміки незворотних процесів. Значний розвиток одержала фізична кінетика (Клемонтович, Ситенко, Адхамов).

Виникла і сформувалась наука комп'ютерного експерименту, в якій виділились розділи молекулярної динаміки та метод *Монте-Карло*.

У цьому підручнику значна увага була приділена газовому стану речовини. Це було зроблено з двох міркувань. *По-перше*, на прикладі газу найяскравіше ілюструються особливості молекулярної фізики. *По-друге*, гази часто використовуються як модельні системи при вивченні інших фізичних об'єктів. Як приклад можна нагадати про «газ фононів» у твердому тілі. Але це не означає, що гази вже повністю вивчено. Про задачі сучасної фізики з вивчення газів йшлося в кінці відповідного розділу.

Ми змушені були приділити порівняно мало уваги твердому тілу через відсутність знань з квантової механіки у студентів молодших курсів. Але основні моделі кристалів були розглянуті, хоч обчислення фізичних властивостей твердих тіл на їх основі здебільшого обмежувались напів'якісними розрахунками, здебільшого на основі класичної фізики. Цей агрегатний стан продовжує залишатись у центрі уваги світової науки. Центр ваги тут змістився у бік вивчення реальних кристалів та нових речовин типу кристалічних полімерів.

Рідини ми також розглянули у обмеженому об'ємі через складність їхньої сучасної статистичної теорії. Фактично, було подано лише огляд основних експериментальних фактів та на якісному рівні описані ідеї *Френкеля*, ідеї рідин твердих сфер та моделі *Булавіна–Оскотського*.

Рідини продовжують широко вивчатись різними методами. Центральним у цій проблемі є уточнення типу і характеру руху молекул у рідинах. Тут, швидше за все, слід чекати кардинальних змін у наших поглядах у зв'язку з результатами з розсіювання нейтронів рідинами за різних зовнішніх умов.

Останнім часом підвищився інтерес дослідників до поверхневих явищ, властивостей тонких плівок і взагалі властивостей речовини у малих об'ємах. Мініатюризація елементів обчислювальної техніки, поведінка рідин у космічних умовах, зокрема в стані невагомості, питання поведінки води у клітинах живого організму змушують фізиків застосовувати свої методи до вивчення нетрадиційних для них галузей знань. Зокрема, фізики зараз намагаються зрозуміти «секрети гомеопатії».

Фазові перетворення належать до числа найактуальніших завдань сучасної фізики в зв'язку з тим, що тут йдеться про кооперативну поведінку великого числа об'єктів (молекул) біля границі однорідних станів речовини. Ми досить

чітко уявляємо собі макрозміни речовин при фазових переходах першого і другого роду, а «мікроскопічна поведінка» систем ще залишається загадкою, яку треба вирішити. Тут молекулярна фізика контактує з новою галуззю науки – синергетикою.

У викладеному курсі було дуже мало сказано про багатоконпонентні системи, а у природі тільки вони і трапляються. В цьому напрямі ще багато не досліджено.

Список літератури

1. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.
2. Сивухин Д. В. Общий курс физики: В 3 т. – М.: Наука, 1990. – Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. – 591 с.
3. Савельев И. В. Курс общей физики: В 2 т. – М.: Наука, 1986. – Т. 1: Механика и молекулярная физика. – 432 с.
4. Радченко И. В. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1965. – 479 с.
5. Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. – М.: Физматгиз, 1963. – 496 с.
6. Телеснин Р. В. Молекулярная физика. – М.: Высш. шк., 1973. – 360 с.
7. Дутчак Я. Й. Молекулярна фізика. – Л.: ЛДУ, 1973. – 254 с.
8. Голик А. З. Уравнение состояния реальных газов. – К.: КГУ, 1961. – 45 с.
9. Шиманская Е. Т., Шиманский Ю. И. Критическое состояние чистых веществ. – К.: КГУ, 1961. – 30 с.
10. Сугаков В. І. Фізика рідкокристалічного стану. – К.: Вища шк., 1992. – 58 с.
11. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследования термодинамических свойств веществ. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 560 с.
12. Паташинский А. З., Покровский В. П. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 381 с.
13. Шиманський Ю. І. Термодинамічна теорія критичних явищ рідина-пара: Навчальний посібник. – К.: Київський університет, 1998. – 39 с.
14. Практикум з молекулярної фізики: Навчальний посібник / Упорядник О. Т. Шиманська. – К.: Видавничий дім «КМ Академія», 2003. – 107 с.

Іменний покажчик

Авенаріус М. П. 344–346, 353, 416

Авогадро А. 30, 101, 131

Адхамов 445

Альохін О. Д. 362

Амага Е. 193, 194

Андраде 274

Арреніус 274, 389

Артюховська Л. М. 353

Архімед 132

Бакуль 318

Басок Б. І. 353

Бачинський О. М. 272, 281

Безручко І. В. 353

Безродна Л. А. 353

Бернуллі Д. 102

Боголюбов М. М. 445

Бойль Р. 29, 397

Больцман Л. 91, 290, 421

Большакова П. 389

Борн 262

Браве 243, 285

Браун 37

Брегг У. Г. і У. Л. 365

Броун 78, 154

Булавін Л. А. 293, 303, 363, 446

Вавілов 272

Вайнберг 352

Ван-дер-Ваальс Я. 199, 203, 209,
231, 245, 267, 275, 284, 289, 346,
349, 418

Вант-Гофф 92, 389

Ватсон 193

Вебер 326

Вейс 365

Вільсон К. 445

Вільямс 365

Гальтон 80

Гасенді 6

Гейзенберг 365

Гей-Люссак Ж. 29, 403

Гельмгольц Г. 15, 74, 279

Гесс 238

Гіббс Дж. У. 15, 74, 128, 295, 321,
395, 420

Годолінін 238

Голик О. З. 3, 353, 440

Голцин Б. Б. 348

Гольдхаммер 275

Грекова І. Г. 353

Гриценко О. П. 353

Грюнайзен 251, 266

Гугенгейм 275

Гук 249, 256, 397

Гюї 349–351

Дальтон Дж. 122, 329, 402

Данилов В. І. 439

Дебай П. 258, 260, 262, 284

Дерягін Б. В. 201

Джонс 202, 265

Джоуль Д. 15, 33, 77, 407

Дизель 52

Дірак 286

- Дюгем 395
 Дюлонг П. 253, 256
 Дюфур 186
 Дьюар 187

 Ейкен 184
 Ейнштейн А. 155, 158, 257, 258, 430
 Ендрюс Т. 344, 349, 407
 Еренфест П. 313, 332, 335, 433
 Етвеш 281

 Жук 344
 Жюрен 294, 320

 Завалін І. В. 353
 Зайончевський В. І. 344

 Йоффе А. Ф. 255

 Ізінг 365, 445

 Кальєте 292, 348
 Камерлінг-Оннес Г. 198, 203, 351, 422
 Каньяр-де-ля-Тур 217, 343, 345
 Капіца П. Л. 222, 334, 339, 437
 Каратеодорі 98
 Карно С. 15, 56, 405
 Клапсйрон Б. 30, 313, 314, 345, 406
 Клаузіус Р. 15, 77, 313, 314, 345, 410
 Клемонтович 445
 Клод 222
 Кнудсен М. 327, 328
 Коллардо 348
 Коновалов 380, 382
 Корнфельд 276
 Крамер 262
 Кричевський І. 389
 Кюри П. 334

 Лаваль 49
 Ландау Л. Д. 90, 339, 365, 441
 Лаплас П. С. 401
 Лежандр 73
 Леман 298
 Ленгмюр І. 296, 332
 Леннард 202, 265
 Ле Шательє 37
 Лебєдев П. М. 189
 Лівшиць Є. М. 90, 201

 Лінде К. 226
 Ломоносов М. В. 6, 102, 400
 Лондон 201, 202, 245
 Лорентц 352
 Лоренц 352
 Лорентцен 352
 Лошмідт 101

 Маасс 351
 Майер Гепперт 351
 Майер Р. 15, 33, 37, 77, 229, 445
 Максвелл Кл.-Дж. 3, 76, 184, 332, 413
 Маріотт Е. 29, 398
 Массон 352
 Масье 73
 Матіасс 292
 Менделєєв Д. І. 30, 343, 415
 Мі 202, 251, 266
 Мурей 352

 Надеждін О. І. 344, 346
 Нернст В. 15, 92, 258, 427
 Ньютон І. 21, 258, 272

 Олейнікова А. В. 353
 Онзагер 445
 Оскотський 293, 303, 446
 Отто 52

 Павловський 344
 Пальмер 352
 Паскаль 102
 Перрен Ж. 132, 158
 Пітке 221
 Планк М. 73, 139, 425
 Плато Ж. 280
 Ползунов І. І. 49
 Померанчук 342
 Прандтль 184
 Пригожин 445
 Пті А. Т. 253, 256
 Пуазейль 177
 Пуассон С. 41, 404

 Рамзай 347
 Рауль 382
 Ребіндер П. О. 99
 Рейнітцер 298
 Ренкін 50
 Реньо В. 344
 Ротт 445

- Сачден 281
 Семенченко В. К. 445
 Ситенко 445
 Скрипов 445
 Смолюховський М. 155
 Солдатова 445
 Соре 185
 Стено 236
 Стірлінг 84
 Столетов О. І. 349
 Стокс Дж. 158, 177, 273, 398
 Страус О. Е. 344
 Сюзерленд В. 175
 Тайхнер 350, 351
 Тейт 276
 Теплер 353, 354
 Томсон В. (лорд Кельвін) 15, 412
 Торрічеллі 121
 Уатт 49
 Урселл 445
 Фабіус 351
 Фарадей 220, 343
 Федоров С. С. 240, 241
 Фік 166, 331
 Фольмер 326
 Френкель Я. І. 274, 289-292, 435, 446
 Фур'є 183
 Хаккен Г. 97
 Хоген 193
 Цельсій А. 18, 398
 Цикліс Д. 389
 Чалий О. В.
 Шарль Ж. О. 29, 401
 Шерер 284
 Шиманська О. Т. 353
 Шиманський Ю. І. 291, 314, 343, 353, 362, 363, 445
 Шмідт 183, 352
 Шнайдер 352
 Штерн О. 110, 434
 Юнг 249, 345
 Юхновський 445

Предметний покажчик

- Адіабата ідеального газу 40, 41
Ангармонізм 286, 287
Анізотропія 236
Асиметрія кривої 262
- Бінодаль 194–196, 212, 309
- Возгонка 315
В'язкість рідини 272
- Газ ідеальний 29, 36
– реальний 193
Гелій 336
Гістерезис 352
Градiєнт густини 167
– температури 180
– швидкості 176
- Гратка Браве 243, 244, 248, 285
– кристалічна 238
– – проста 239
– – складна 239
- Густина ймовірності розподілу молекул за швидкостями 114
- Детандер Клода 222
Дефекти кристалічної ґратки 267
Деформація зсуву 251
– пластична 269
– пружна 252
- Дислокація 267
– гвинтова 270
– крайова 270
– лінійна 270
- Дисперсія звуку в газах 234
Дифузія в газах 165, 169
– в рідинах 274
- Діаграма азеотропна 382
– Амага 193, 194, 199
– евтектична 386, 391
– змішування 377
– перегонки 377
– плавлення 377, 390
– стану речовини 7, 306
– сублімації 377
– Хогена і Ватсона 193
- Довжина вільного пробігу молекул 162
- Дослід Вайнберга 352
– Дерягіна 201
– Джоуля 224
– Джоуля – Томсона 224
– Йоффе 255
– Капіци 334
– Корнфелда 276, 290
– Надеждіна 346
– Перрена 132
– Плато 280
– Штерна 110
- Досліди з тонкими плівками 279
– Ленгмюра 296
- Дошка Гальтона 80
- Дроселювання 224
- Енергія вільна 70, 205, 279, 311
– – поверхнева 279
– внутрішня 33, 34

- Ентальпія 69
 – питома 311
- Ентропія 63, 98, 220, 388
 – питома 311
- Ефект гравітаційний 352
 – Джоуля 222
 – Джоуля–Томсона 222, 224–226
 – Дюфура 186
 – електро-динамічного розсіювання світла 302
 – механокалоричний 340
 – радіаційний 189
 – Соре 185, 186
 – термомеханічний 340
- Ефузія газу 187, 191
- Закон Авогадро 30, 193
 – Бойля–Маріотта 29, 199
 – Вант-Гоффа 389
 – відповідних станів 217
 – Гей-Люссака 29
 – Генрі 380, 381
 – Гука 249, 256
 – Дальтона 108, 122, 188, 329, 380
 – Дебая 262, 269
 – дисперсії 260
 – Дюлонга і Пті 256
 – зростання ентропії 66
 – Клапейрона 30
 – Максвелла–Больцмана 125
 – Менделєєва–Клапейрона 30
 – Ньютона для рідин 272
 – Ньютона для теплообміну 21
 – Паскаля 102
 – Рауля 382
 – Стено 236
 – термодинаміки другий 44, 46
 – термодинаміки перший 31, 34, 35
 – Фіка 166, 167, 331
 – Френкеля–Аррєніуса 274
 – Фур'є 180, 183
 – Шарля 29
- Закони Коновалова 380, 382
- Зародження нової фази 325
- Звук «другий» 341
 – у газах 232
- Зв'язок металевий 247
- Змочування 293, 294
 – кут 293
- Зрідження газів 220
- Ізобара 38
- Ізотерма 39
 – Ван-дер-Ваальса 211, 212
- Ізохора 38
- Імовірність, математична 82, 87, 89
 – термодинамічна 90
- Індекси критичні 366
- Кавітація 213
- Калорія 34
- Коефіцієнт внутрішнього тертя в газах 176, 177
 – в'язкості рідини 273
 – дифузії 166
 – екстинції 362
 – кінематичної в'язкості 184
 – конденсації 327
 – корисної дії 46
 – поверхневого натягу 280
 – Пуассона 41
 – самодифузії у твердих тілах 268
 – температуропровідності 181
 – теплопровідності в газі 181
- Коефіцієнти віріальні 198, 199, 208
- Комірка Браве 241
 – елементарна 240
 – примітивна 240
- Комплекс Максвелла 184
- Конода 378, 384
- Константа Сюзерленда 175
- Концентрація вагова 373
 – евтектична 387
 – молярна 372, 374
 – об'ємна 373
- Кореляція Ейкена 184
- Крива возгонки 7, 306
 – гравітаційна 360
 – інверсії 223
 – ліквідуса 390
 – пари 377
 – рідини 377
 – солідуса 390
- Криві фазової рівноваги 195, 312
- Кристали
 – йонні 246
 – металеві 247
 – рідкі 297, 299–302
- Кристалів властивості 248
 – калоричні 248, 253
 – механічні 248
 – термічні 248
- Критерії рівноваги 68, 69, 76

- «Лід сухий» 319
 Лінії фазової рівноваги 309
- Магнітне охолодження 226
 Машина Лінде 226
 — теплова 47, 56
 — холодильна 47, 56
- Межа Гукової деформації 252
 — міцності 252
 — пружної деформації 252
- Меніск 197
 Метали 304
 Метод Дебая–Шерера 284
 — зникнення меніску 197
 — Пітке 221
 — Пуазейля 177
 — Стокса 177
 — Теплера 353, 354
 — Юнга 345
- Методи одержання низьких температур 220
 Модель ангармонічна 263, 267
 — Булавіна–Оскотського 293, 303
 — гармонічного кристала 256
 — ґратчастого газу 291, 292
 — ідеального газу 102
 — кристала 254
 — Леннарда–Джонса 202, 208
 — рідини 290
 — Сюзерленда 200, 208, 223
 — твердих сфер 200, 208
 — Френкеля 292
- Моди 260
 Модуль Юнга 249
 Молекулярна фізика, її завдання 5
 — її методи 10
 — її предмет 5
- Молекулярно-кінетична теорія газів 103
 Монокристал 237
- Надплинність 339
 Напівпровідники 247
 Насоси теплові 47, 55, 56
 Натяг поверхневий 279
 Начало термодинаміки друге 44, 46
 — — — формулювання Клаузіуса 47
 — — — формулювання Томсона 46
 — — — формулювання Планка 46
 — — — перше 31, 34, 35
 — — — третє 95
- Нерівність Клаузіуса 64
 Нормування 117
- Об'єм критичний 213
 Опалесценція критична 197, 360
 Осцилятор одномірний 263
- Парамагнетик 334
 Параметр порядку 365
 Параметри стану 27
 — термодинамічні 17, 18
- Перетворення Лежандра 73
 — фазові 217
 — — в багатокомпонентних системах 372
 — — в однокомпонентних системах 305
 — — другого роду 313, 332
 — — першого роду 313
- Перехід графіт–алмаз 318
 — кристал–газ 319
- Переходи фазові 8
 — — першого роду 306
 — — другого роду 306, 333
- Плавлення 299
 — «орієнтаційне» 299
- Пластичність 267
 Полікристал 236
 Порядок ближній 289
 — далекий 288
- Посудина Дьюара 187
 Потенціал Гіббса термодинамічний 71, 311, 323
 — — — питомий 311
 — Леннарда–Джонса 265
 — хімічний 306
- Потенціали термодинамічні 73, 75
 Правило важеля 196, 380, 385
 — фаз Гіббса 316, 395
 — Максвелла 211
- Прилад Лебедева 189
 Принцип Ле Шательє–Брауна 37
 — протитечії 226
 — щільної упаковки 247
- Процес адіабатний 40, 41
 — дисипативний 96
 — ізобарний 38
 — ізотермічний 39
 — ізохорний 38
 — квазірівноважний 19, 25

- квазістатичний 19, 20, 25
- коловий 44, 45
- оборотний 25, 45
- політропний 42, 43
- прямий і зворотний 45
- релаксацийний 20, 23
- стаціонарний 20, 25
- термодинамічний 19
- циклічний 44, 45
- Ректифікація 380
- Релаксация 22, 234
- Рентгенографія рідин 284
- Речовини поверхнево-активні 295, 296
- Рівновага термодинамічна 306
 - фазова газ-газ 384, 389
 - фазова кристал-газ 392
 - фазова рідина-газ 319
 - фазова рідина-кристал 384, 389
 - фазова рідина-рідина 384
- Рівняння адиабати ідеального газу (Пуассона) 40, 41
 - Ван-дер-Ваальса 199, 209, 275
 - Ван-дер-Ваальса зведене 217
 - Гіббса-Гельмгольца 74
 - дифузії (Фіка) 166
 - Кальєте-Матіасса 292
 - Камерлінг-Оннеса 208
 - Клапейрона-Клаузіуса 313, 314, 334
 - Клапейрона-Менделєєва 30, 200
 - Мі-Грюнайзена 266
 - молекулярно-кінетичної теорії для енергії 107
 - молекулярно-кінетичної теорії для тиску 107
 - політропи ідеального газу 42, 43
 - стану віріальне 198
 - теплопровідності 180
 - термодинаміки фундаментальне 67
- Рідина «двовимірна» 297
 - Ньютонаівська 272
 - розтягнута 212
- Рідин властивості калоричні 277
- Рідини атомарні 284
 - молекулярні 283
- Робота, її визначення 32
 - адиабатного розширення ідеального газу 42
 - ізобарного розширення ідеального газу 39
 - ізотермічного розширення ідеального газу 39
 - циклу 44, 45
- Розплави 283, 284
- Розподіл Больцмана 122
 - Гаусса 152
 - Гіббса для канонічного ансамблю 128
 - швидкостей молекул за Максвеллом 113, 118
- Розсіяння когерентне 363
- Розтяг поздовжній 249
- Розчинність 373
- Розчини рідкі 372, 373
 - тверді 389, 390
- Розширення теплове 274
- Рух броунівський 78, 154
 - , формула Ейнштейна 158
- Середня арифметична швидкість 119
 - квадратична швидкість 118
- Симетрія точкова 239
- Симетрії вісь 236
 - групи 237
 - площина 236
 - центр 236
- Сингонії 241
- Синергетика 97
- Система багатокомпонентна 372
 - гетерогенна 305
 - гомогенна 305
 - термодинамічна 16
 - Федорова кристалічна 241
- Системи відкриті 34, 35
- Сплави 390
- Співвідношення Еренфеста 332, 335
 - Клаузіуса 62-64
 - Максвелла 76, 77, 95
- Спінодаль 212, 318
- Стала Больцмана 158, 290
 - Планка 139
 - універсальна газова 31
- Сталі Ван-дер-Ваальса 209
- Стан агрегатний 6
 - двофазний 281

- критичний 196, 217, 218, 342
- метастабільний 320
- нерівноважний та рівноважний 16, 17
- стаціонарний та нестаціонарний 16, 17
- Стани термодинамічні 16, 17
- Стисливість рідини 275
 - твердого тіла 251
- Структури політипні 248
- Ступені вільності 135
- Сублімація 315
- Суміш азеотропна 382
- Тверді тіла 235
 - аморфні 235
 - кристалічні 235
 - монокристалічні 236
 - полікристалічні 236
- Текучість 272
- Температура 18
 - абсолютна від’ємна 130
 - Бойля 199
 - Дебая 269
 - критична 213, 362
- Теорема віріала 263
 - Гіббса–Дюгема 395
 - Карно 59
 - Нернста 93–95, 258
- Теорія дифузії 268
 - Лондона 245
 - теплоємності розріджених газів 134
 - твердих тіл Дебая 258
 - квантова Ейнштейна 257
 - класична 256
- «Теплова смерть Всесвіту» 78, 91
- Теплоємність термодинамічної системи 35
- Теплопровідність у газі 179
 - рідин 274
- Теплота 33
 - випаровування 314
 - возгонки 315
 - захована 40
 - плавлення 316
- Термодинаміка 11
- Термодифузія 185
- Термостатування 360
- Тертя внутрішнє в газі 175
- Тиск внутрішній (молекулярний) 204
 - додатковий, під викривленою поверхнею 294
 - критичний 213
 - насиченої пари 330
 - осмотичний 388
 - парціальний 108
- Точка азеотропна 382, 387
 - евтектична 387, 391, 392
 - конфігураційна 308
 - критична 7, 213, 309
 - змішування 385
 - Кюри 334
 - потрійна 7, 61, 309
 - просвітлення 299
- Точки реперні 62
- Трансляція 240
- Умова рівноваги 306
- Умови нормальні 101
 - ортобаричні 273
- Фаза 8, 305
- Феромагнетики 334
- Фонони 260, 268
- Флуктуація 22, 86, 144
 - абсолютна 145
 - відносна 145
- Формула Андраде 274
 - барометрична 121
 - Бачинського 273, 281
 - Бачинського і Сачдена 281
 - Больцмана 122
 - Етвеша 281
 - Жюрена 294, 320
 - кінетичного випаровування 327
 - Кнудсена 328
 - Лапласа 283
 - Ленгмюра–Максвелла 332
 - Лорентц–Лоренца 352
 - Майера 229
 - Мі 202
 - Мі–Грюнайзена 251
 - Ньютона для сил внутрішнього тертя 176
 - Стірлінга 84–85
 - Стокса 158
 - Сюзерленда 175
 - Тейта 276
 - Фольмера і Вебера 326
 - Шиманського 314, 343

Фрактали 155

Функція Дірака 286

– радіального розподілу 285-288, 243, 244

Функції Масьє–Планка 73

– термодинамічні газу Вандер-Ваальса 218
– характеристичні 72,74

Цикл Дизеля 52, 54, 55

– Карно 56
– Отто 52
– Ренкіна 50, 51

Число Авогадро 101, 131, 158

– координатне 244, 285
– Лошмідта 101
– Прандтля 184

– термодинамічних ступенів вільності 317

– Шмідта 183

Швидкість зародження нової фази 325

– росту нової фази 326

Шкала температур Кельвіна 18

– міжнародна 61
– термодинамічна 60
– Цельсія 18

Явища вторгнення 320, 322

– капілярні 294
– критичні 217, 218
– осмотичні 387
– переносу 160, 267
– текучості 290

346961

ЗМІСТ

Передмова	3
Вступ	5

Розділ перший. Основи термодинаміки	15
§ 1. Основні поняття термодинаміки	16
§ 2. Емпіричний шлях знаходження рівняння рівноважних станів розрідженого газу.....	28
§ 3. Закон збереження енергії для замкнутих термодинамічних систем. Перший закон термодинаміки.....	31
§ 4. Теплємність термодинамічних систем.....	35
§ 5. Застосування першого закону термодинаміки до описання найпростіших ізопроцесів в ідеальному газі.....	37
§ 6. Колові процеси – цикли. Другий закон термодинаміки.....	44
§ 7. Теплові машини, холодильні машини і теплові насоси	47
§ 8. Цикл Карно	56
§ 9. Термодинамічна шкала температур	60
§ 10. Співвідношення Клаузіуса. Ентропія.....	62
§ 11. Об'єднана формула першого і другого законів термодинаміки для оборотних процесів у замкнутій системі	67
§ 12. Критерії рівноваги найпростіших замкнутих термодинамічних систем	68
§ 13. Характеристичні функції і термодинамічні потенціали.....	72
§ 14. Пізнавальне значення першого і другого законів термодинаміки	77
§ 15. Статистичні закономірності. Елементарні відомості з теорії ймовірностей	79
§ 16. Статистичний зміст ентропії та статистичне трактування другого закону термодинаміки	83
§ 17. Теплова теорема Нернста та її основні застосування.....	92
§ 18. Поведінка ентропії неізольованих та відкритих систем	95
§ 19. Задачі сучасної термодинаміки.....	98

Розділ другий. Елементарна молекулярно-кінетична теорія газів.....	100
§ 1. Теоретичний шлях встановлення рівняння рівноважного стану розрідженого газу. Модель ідеального газу.....	100
§ 2. Одержання основних рівнянь молекулярно-кінетичної теорії газів	103
§ 3. Експериментальне визначення швидкостей газових молекул. Досліди з молекулярними пучками.....	109
§ 4. Одержання формули розподілу молекул за швидкостями.....	113
§ 5. Ідеальний газ у полі зовнішніх потенціальних сил	120
§ 6. Об'єднання законів Максвелла і Больцмана та узагальнення одержаних формул.....	125
§ 7. Вагомість газу.....	128
§ 8. Від'ємні абсолютні температури.....	130
§ 9. Експериментальне визначення числа Авогадро. Досліди Перрена.....	131
§ 10. Теорія теплоємності розріджених газів	134
§ 11. Поняття про сучасний стан і задачі фізики розріджених газів.....	142

Розділ третій. Флуктуації фізичних величин	144
§ 1. Попередні відомості про флуктуації макроскопічних фізичних величин.....	144
§ 2. Елементи термодинамічної теорії флуктуацій	148
§ 3. Явища, які безпосередньо обумовлюються флуктуаціями	153
§ 4. Нові тенденції, урахування флуктуацій у теорії.....	158

Розділ четвертий. Основи фізичної кінетики газів	160
§ 1. Довжина вільного пробігу молекул газу в моделі твердих сфер	161
§ 2. Явище дифузії у газах.....	165
§ 3. Елементарна молекулярно-кінетична теорія дифузії газів	169
§ 4. Внутрішнє тертя в газах	175
§ 5. Явище теплопровідності в газах	179
§ 6. Зіставлення різних явищ переносу в газах	183
§ 7. Термодифузія та поняття про інші перехресні явища переносу	185
§ 8. Явища переносу при великих розрідженнях. Ефузія	187

Розділ п'ятий. Реальні гази.....	193
§ 1. Експериментальні P - V - T -дані по рівноважних станах газів із відображенням процесу конденсації та стиснення рідини.....	193
§ 2. Емпіричний шлях встановлення наближеного рівняння рівноважних станів реального газу	198
§ 3. Теоретичний шлях одержання рівняння рівноважних станів реального газу.....	205
§ 4. Зіставлення рівняння Ван-дер-Ваальса з результатами дослідів. Аналіз рівняння Ван-дер-Ваальса.....	209
§ 5. Критична точка рідина-пара за Ван-дер-Ваальсом.....	213
§ 6. Термодинамічні функції газу Ван-дер-Ваальса	218

§ 7. Зрідження газів і деякі класичні методи одержання низьких температур	220
§ 8. Найпростіші оборотні ізопроцеси з одним моле- ван-дер-ваальсівського газу	227
§ 9. Поширення звуку в газах	232

Розділ шостий. Твердий стан речовини	235
§ 1. Основні макровластивості твердих тіл	235
§ 2. Внутрішня будова кристалів	238
§ 3. Класифікація кристалів за типом структурних одиниць і природою сил, які діють між ними	244
§ 4. Принцип щільної упаковки та його прояви	247
§ 5. Механічні, термічні та калоричні властивості кристалів	248
§ 6. Найпростіші моделі кристалів. Елементи теорії фізичних властивостей твердих тіл	253
§ 7. Теорія Дебая теплоємності кристалів	258
§ 8. Теплове розширення кристалів. Анггармонічна модель	262
§ 9. Явища переносу у кристалах. Точкові дефекти. Дислокації. Пластичність кристалів	267
§ 10. Сучасні проблеми фізики твердого тіла	271

Розділ сьомий. Рідкий стан речовини	272
§ 1. Кінетичні і рівноважні властивості рідин	272
§ 2. Поверхневий натяг рідин	279
§ 3. Додатковий тиск, що обумовлений викривленою поверхнею	282
§ 4. Поділ рідин за типом структурних одиниць і характером міжчастинкової взаємодії	283
§ 5. Структура простих рідин	284
§ 6. Пояснення фізичних властивостей рідин на основі деяких модельних уявлень про їхню внутрішню будову	288
§ 7. Явища на границі поділу різних середовищ	293
§ 8. Рідкі кристали	297
§ 9. Основні напрями сучасних досліджень рідин	302

Розділ восьмий. Фазові перетворення в однокомпонентних системах	305
§ 1. Поняття фази	305
§ 2. Основні експериментальні дані з типових фазових переходів першого роду. Діаграма станів речовини	306
§ 3. Поведінка термодинамічних величин при фазових переходах першого роду	310
§ 4. Форма кривих фазової рівноваги. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса	312
§ 5. Вплив кривизни поверхні поділу фаз на фазову рівновагу рідина-газ	319
§ 6. Явища вторгнення. Метастабільні стани речовини	320
§ 7. Швидкість зародження нової фази	325

§ 8. Швидкість росту нової фази	326
§ 9. Вплив домішок на фазові переходи рідина-пара в однокомпонентних системах	328
§ 10. Фазові перетворення другого роду. Співвідношення Еренфеста..	332
§ 11. Фізичні властивості гелію	336
§ 12. Ранні експериментальні дослідження критичного стану речовин.....	342
§ 13. Дослідження гравітаційного ефекту	352
§ 14. Сучасні проблеми досліджень фазових перетворень та критичних явищ	365

Розділ дев'ятий. Фазові перетворення

<i>у багатоконпонентних системах</i>	372
§ 1. Загальні відомості	372
§ 2. Фазова рівновага та фазові перетворення рідина-газ у двокомпонентних системах.....	374
§ 3. Фазові рівноваги рідина-рідина, газ-газ, рідина-кристал та кристал-газ у бінарних сумішах	384
§ 4. Умови термодинамічної рівноваги в сумішах.....	392

Галерея портретів великих фізиків, які працювали

в галузі молекулярної фізики	396
Бойль Роберт (1627–1691).....	397
Цельсій Андре (1701–1744).....	398
Ломоносов Михайло Васильович (1711–1765)	400
Шарль Жак Олександр Цезар (1746–1823).....	401
Лаплас П'єр Симон (1749–1827)	401
Дальтон Джон (1766–1844)	402
Гей-Люссак Жозеф Луї (1778–1850)	403
Пуассон Сімеон Дені (1781–1840).....	404
Карно Нікола Леонард Саді (1796–1832).....	405
Клапейрон Бенуа Поль Еміль (1799–1864).....	406
Ендрюс Томас (1813–1885).....	407
Джоуль Джеймс Прескотт (1818–1889)	407
Клаузіус Рудольф Юліус Емануель (1822–1888).....	410
Томсон Вільям (лорд Кельвін) (1824–1907)	412
Максвелл Джеймс-Клерк (1831–1879).....	413
Менделєєв Дмитро Іванович (1834–1907)	415
Авенаріус Михайло Петрович (1835–1895).....	416
Ван-дер-Ваальс Ян-Дідерік (1837–1923)	417
Гіббс Джозайя Уїллард (1839–1903)	402
Больцман Людвіг (1844–1906).....	421
Камерлінг-Оннес Хейке (1853–1926).....	422
Планк Макс Карл Ернст Людвіг (1858–1947)	425
Нернст Вальтер (1864–1941).....	427
Ейнштейн Альберт (1879–1955)	430
Еренфест Пауль (1880–1933)	433

Штерн Отто (1888–1969).....	434
Френкель Яків Ілліч (1894–1952)	435
Капіца Петро Леонідович (1894–1984).....	437
Данилов Віталій Іванович (1902–1954).....	439
Голик Олександр Захарович (1906–1991).....	440
Ландау Лев Давидович (1908–1968).....	441
Підсумки змісту викладеного курсу.....	445
Список літератури	448
Іменний покажчик	449
Предметний покажчик	452

Навчальне видання

Ю. І. Шиманський, О. Т. Шиманська

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА

Навчальний посібник

Редактор *Н. М. Зубарева*
Художнє оформлення *Г. О. Говді*
Технічний редактор *Т. М. Новікова*
Комп'ютерна верстка *М. С. Черноморд*
Коректор *О. О. Романенко*

Підписано до друку 14.12.2006. Формат 60×90 $\frac{1}{16}$.
Папір офсетний № 1. Друк офсетний. Гарнітура Baltica.
Ум. друк. арк. 29. Обл.-вид. арк. 29. Наклад 300 прим.
Зам. № 6-125.

Видавничий дім «Києво-Могилянська академія»
Свідоцтво про реєстрацію № 1801 від 24.05.2004 р.

Адреса видавництва та друкарні:
04070, Київ, Конtrakтова пл., 4.
Тел./факс: (044) 425-60-92, 425-35-66.
E-mail: phouse@ukma.kiev.ua
<http://www.publish-ukma.kiev.ua/ua>

Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т.

Молекулярна фізика: Навч. посіб. для студ. фіз. спец. ун-тів. — К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2007. — 462 с.: іл.

ISBN 966-518-396-6

У посібнику викладено фізичні властивості речовин у різних агрегатних станах, які обумовлюються їх внутрішньою будовою (структурою, взаємодією між частинками та типом молекулярного руху). Розглянуто як експериментальні, так і теоретичні методи молекулярної фізики, а саме, термодинамічні, статистичні, методи фізичних моделей та гіпотез. Розглянуто явища переносу, фазові перетворення першого та другого роду, діаграми станів індивідуальних речовин та розчинів.

70, 70
A5

140966

UKMA Library * Book



0407356