

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”

О. Т. Шиманська

**МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА.
ФІЗИЧНИЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей
вищих навчальних закладів*



Львів
Євроsvit
2009

Наукова бібліотека
Національного університету
«Києво-Могилянська
академія»

ББК 22.36.я73

ШБ1

Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. Фізичний практикум. – Львів: Євросвіт, 2009. – 344 с.

ISBN 978-966-8364-42-6

Навчальний посібник “Молекулярна фізика. Фізичний практикум” підготовлено на кафедрі фізико-математичних наук факультету природничих наук Національного університету “Києво-Могилянська академія”. У ньому викладено основи теорії похибок, описано лабораторні роботи до курсу “Молекулярна фізика”, які виконують студенти 2-го року навчання кафедри фізико-математичних наук НаУКМА, подано практичні вказівки щодо обробки результатів прямих і непрямих вимірювань, при відтворюваних і невідтворюваних умовах дослідів. Наведено приклади застосування методів математичної обробки результатів при прямих і непрямих вимірюваннях фізичних величин, приклади застосування методу найменших квадратів. Окремий розділ присвячено основним визначенням, законам та формулам молекулярної фізики. У додатку подано таблиці фізичних властивостей речовин у газовому, рідкому і твердому станах.

Для студентів фізичних спеціальностей та студентів природничих факультетів університетів, на яких вивчають загальний курс фізики.

Рецензенти:

Анісімов І. О., доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної електроніки, декан радіофізичного факультету Київського Національного університету імені Тараса Шевченка

Адаменко І. І., доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського Національного університету імені Тараса Шевченка

Лебовка М. І., доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділу фізичної хімії дисперсних мінералів Інституту біоколоїдної хімії імені Ф. Д. Овчаренка НАН України.

ISBN 978-966-8364-42-6

© О. Шиманська, 2009

© Євросвіт, 2009

ЗМІСТ

Вступ	9
Рекомендації студентам до виконання робіт молекулярного практикуму	12
Розділ I. Математична обробка результатів фізичних вимірювань	17
1.1. Класифікація вимірювань фізичних величин	17
1.2. Похибки результатів вимірювання	19
1.3. Оцінка значень випадкових фізичних величин у теорії ймовірностей. Закон нормального розподілу .	22
1.4. Оцінка значень випадкових фізичних величин методами математичної статистики	35
1.5. Порядок обробки результатів вимірювання	44
1.5.1. При прямих вимірюваннях фізичної величини X	44
1.5.2. При непрямих вимірюваннях фізичної величини $y = y(a, b, c)$	46
1.5.2.1. Для відтворюваних умов досліду	47
1.5.2.2. Для невідтворюваних умов досліду	50
1.6. Приклади обробки експериментальних результатів та оцінок похибок при прямих і непрямих вимірюваннях	52
1.6.1. При прямих вимірюваннях	52
1.6.2. При непрямих вимірюваннях	55
1.7. Побудова графіків за експериментальними даними	62
1.8. Метод найменших квадратів	65
1.8.1. Алгоритм застосування методу найменших квадратів	71
1.8.2. Приклад застосування методу найменших квадратів	72
1.9. Об'єднання результатів нерівноточних вимірювань фізичних величин	76

Розділ II. Лабораторні роботи	80
<i>Робота № 1.</i> Визначення відношення теплоємностей газу $\gamma = C_p / C_v$ за методом Клемана–Дезорма	80
<i>Робота № 2.</i> Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя та середньої довжини вільного пробігу молекул повітря	87
<i>Робота № 3.</i> Вимірювання відносної вологості повітря	92
<i>Робота № 4.</i> Визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин методом відриву краплі	100
<i>Робота № 5.</i> Визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин капілярним методом	109
<i>Робота № 6.</i> Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідини методом Стокса	115
<i>Робота № 7.</i> Дослідження температурної та концентра- ційної залежності в'язкості рідин за допомогою капілярного віскозиметра	124
<i>Робота № 8.</i> Визначення питомої теплоти плавлення та розрахунок зміни ентропії льоду	136
<i>Робота № 9.</i> Визначення ізохорного температурного коефіцієнта тиску повітря	144
<i>Робота № 10.</i> Визначення сталої Больцмана k	150
<i>Робота № 11.</i> Визначення механічного еквівалента теплоти	156
<i>Робота № 12.</i> Визначення густини рідин методом пікнометра	161
<i>Робота № 13.</i> Визначення молярної теплоти розчинення солі	173
<i>Робота № 14.</i> Спостереження броунівського руху та визначення числа Авогадро	181
<i>Робота № 15.</i> Визначення відношення теплоємностей $\gamma = C_p / C_v$ повітря за методом стоячих звукових хвиль	189

Розділ III. Основні визначення, закони та формули	
в молекулярній фізиці	200
Предмет молекулярної фізики	200
Позначення	204
3.1. Основи термодинаміки	206
3.1.1. Основні поняття термодинаміки	207
3.1.2. Емпіричні рівняння рівноважних станів розрідженого газу	212
3.1.3. Внутрішня енергія ідеального газу	215
3.1.4. Робота зі зміною об'єму системи	216
3.1.5. Теплоота	216
3.1.6. Перше начало термодинаміки	217
3.1.7. Теплоємність термодинамічних систем	218
3.1.8. Застосування першого начала термодинаміки до описання найпростіших ізопроцесів в ідеальному газі	219
3.1.9. Колові процеси. Цикли	226
3.1.10. Друге начало термодинаміки	227
3.1.11. Цикл Карно	228
3.1.12. Теореми Карно	230
3.1.13. Теплові машини, холодильні машини і теплові насоси	230
3.1.14. Співвідношення Клаузіуса. Ентропія	233
3.1.15. Об'єднана формула першого і другого начал термодинаміки	237
3.1.16. Критерії рівноваги замкнутих термодинамічних систем	237
3.1.17. Характеристичні функції і термодинамічні потенціали	242
3.1.18. Зв'язок ентропії і термодинамічної ймовірності .	246
3.1.19. Теорема Нернста. Третє начало термодинаміки .	247
3.2. Молекулярно-кінетична теорія газів	248
3.3. Статистичні розподіли	251
3.3.1. Розподіл молекул за швидкостями (закон Максвелла)	251

3.3.2. Барометрична формула. Розподіл Больцмана	254
3.3.3. Розподіл Максвелла–Больцмана	256
3.3.4. Закон Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності	258
3.4. Явища переносу в газах	260
3.4.1. Середня довжина вільного пробігу молекул газу в моделі твердих сфер	260
3.4.2. Дифузія	262
3.4.3. Внутрішнє тертя	263
3.4.4. Теплопровідність	265
3.5. Реальні гази	266
3.5.1. Експериментальні P – V – T – дані для реального газу	266
3.5.2. Сили міжмолекулярної взаємодії в реальних газах	269
3.5.3. Рівняння Ван-дер-Ваальса	270
3.5.4. Критична точка за Ван-дер-Ваальсом	273
3.5.5. Термодинамічні функції газу Ван-дер-Ваальса	274
3.5.6. Ефекти Джоуля та Джоуля–Томсона	275
3.6. Твердий стан речовини	280
3.6.1. Макроскопічні властивості твердих тіл	280
3.6.2. Внутрішня будова кристалів	282
3.6.3. Класифікація кристалів за типом структурних одиниць і сил взаємодії між ними	284
3.6.4. Дефекти в кристалах	288
3.6.5. Теплоємність твердих тіл	289
3.7. Рідкий стан речовини	290
3.7.1. Кінетичні властивості рідин	291
3.7.2. Рівноважні властивості рідин	293
3.7.3. Поверхневі властивості рідин	296
3.8. Фазові перетворення в однокомпонентних системах	301
3.8.1. Фазові перетворення першого роду. Основні експериментальні дані	301
3.8.2. Поведінка термодинамічних величин при фазових переходах першого роду	304

3.8.3. Форма кривих фазової рівноваги. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса	306
3.8.4. Фазові перетворення другого роду. Співвідношення Ернфеста	310
Додатки	313
<i>Додаток № 1.</i> Програма навчальної дисципліни “Молекулярна фізика”	313
<i>Додаток № 2.</i> Таблиця похідних (322). Таблиця інтегралів (323). Грецький алфавіт (323). Деякі поза- системні одиниці (324). Десяткові приставки до одиниць (324). Найважливіші фізичні сталі (325). Одиниці величин молекулярної фізики (327)	
<i>Додаток № 3.</i> Таблиці фізичних властивостей речовин в різних агрегатних станах	328
1. Фізичні властивості газів	328
2. Фізичні властивості рідин	333
3. Фізичні властивості твердих тіл	335
<i>Додаток № 4.</i> Оцінка похибок вимірювання фізичних величин	337
<i>Додаток № 5.</i> Формули для абсолютної і відносної похибок непрямих вимірювань функціональних залежностей	341

Передмова

Навчальний посібник написано, щоб забезпечити лекційний курс “Молекулярна фізика” та дисциплін “Практикум з молекулярної фізики”, “Методи експериментальної фізики”, що викладаються студентам другого року навчання на кафедрі фізико-математичних наук Національного університету “Києво-Могилянська Академія” (НаУКМА).

Метою посібника є засвоєння студентами експериментальних методів дослідження фізичних властивостей речовин у різних агрегатних станах, здобуття ними практичних навичок з експериментальних досліджень, засвоєння методів аналізу експериментальних даних та оцінки похибок одержаних результатів вимірювань фізичних величин.

У посібнику описано 15 лабораторних робіт до курсу “Молекулярна фізика”, які виконують студенти 2-го року навчання паралельно із слуханням лекцій та роботою на семінарах. викладено методи математичної обробки результатів фізичних вимірювань, наведено основні визначення, закони, формули молекулярної фізики та довідникові таблиці деяких фізичних властивостей речовин у різних агрегатних станах.

Теми лабораторних робіт фізичного практикуму з молекулярної фізики охоплюють майже всі розділи лекційного курсу “Молекулярна фізика”. Вони присвячені вивченню різними методами експериментальної фізики фізичних властивостей речовин у різних агрегатних станах та фазових переходів між цими станами.

У газовому агрегатному стані речовини експериментально вивчають:

1. Теплоємність газів: визначають відношення теплоємності при постійному тиску до теплоємності при постій-

ному об'ємі методом Клемана-Дезорма та методом визначення швидкості звуку;

2. Явища переносу: визначають коефіцієнт в'язкості повітря та довжину вільного пробігу молекул;

3. Ізохорний температурний коефіцієнт тиску повітря;

4. Відносну вологість повітря методом психрометра.

У рідкому агрегатному стані вивчають і об'ємні, і поверхневі властивості, а саме:

1. Густину різних рідин та концентраційну залежність густини різних водних розчинів спиртів методом пікнометра;

2. В'язкість індивідуальних рідин та температурну і концентраційну залежність в'язкості різних розчинів методом капілярного віскозиметра, визначають величину енергії активації;

3. В'язкість рідин методом Стокса;

4. Коефіцієнт поверхневого натягу методом відриву краплі та капілярним методом.

Фазові перетворення тверде тіло—рідина вивчають на прикладі плавлення льоду. Визначають питому теплоту плавлення льоду та розраховують зміну ентропії льоду під час плавлення.

У практикумі також поставлено роботи із визначення фундаментальних констант, а саме сталої Больцмана та числа Авогадро при спостереженні броунівського руху.

В описах лабораторних робіт подано виведення робочих формул та методика вимірювання фізичних величин за темою роботи. До опису лабораторних робіт входять також схеми установок, порядок виконання лабораторних робіт і обробки експериментальних результатів та контрольні запитання.

Поради і вказівки з визначення похибок фізичних вимірювань подано у першому розділі цього навчального по-

сібника “Математична обробка результатів фізичних вимірювань”, в якому викладено елементи теорії похибок, порядок обробки експериментальних результатів при прямих та непрямих вимірюваннях, наведено приклади оцінки систематичних та випадкових похибок при відтворюваних і не відтворюваних умовах досліду.

Звичайно виконання лабораторних робіт по деяких темах цього практикуму деколи випереджає прочитаний на лекціях матеріал. Щоб полегшити підготовку студентам до якісного виконання лабораторних робіт та захисту виконаних робіт, навчальний посібник містить розділ “Основні визначення, закони і формули молекулярної фізики”.

Навчальний посібник буде корисним для студентів 2-го року навчання кафедри фізико-математичних наук, його можуть використовувати студенти кафедр хімії, біології, екології природничого факультету НаУКМА під час виконання лабораторних робіт із курсу загальної фізики та студенти природничих факультетів інших вищих навчальних закладів, де вивчають загальний курс фізики.

Я щиро вдячна рецензентам посібника професорам І. О. Анісімову, І. І. Адаменко, М. І. Лебовці, а також моїм співпрацівникам і колегам: професорам П. І. Голодові та Г. Ю. Рудько за критичні зауваження і поради, які вони висловили, прочитавши рукопис, і які я врахувала під час остаточної редакції тексту.

Висловлюю також свою щирю подяку керівництву Національного університету “Києво-Могилянська академія”, яке стимулювало роботу над цим навчальним посібником і фінансувало його видання.

Олена Шиманська

Вступ

Рекомендації студентам під час виконання робіт практикуму з молекулярної фізики

1. Опис лабораторних робіт, який подано у цьому посібнику, є лише стислим викладенням змісту експериментальних робіт, які має виконати і засвоїти студент під час вивчення дисципліни “Молекулярна фізика”. Тому перед виконанням лабораторної роботи студентові слід опрацювати теоретичний матеріал за підручниками, посилання на які подано у списку літератури наприкінці кожного опису лабораторної роботи.

2. Студент допускається до виконання лабораторної роботи тоді, як він відповість на запитання викладача, що стосуються мети роботи, основних формул і означень по темі, методики вимірювань тощо.

3. Перед виконанням роботи треба докладно ознайомитись з будовою приладів та деталей, які використовують під час виконання роботи. Не слід шкодувати часу на цю попередню стадію експериментальної підготовки, вважаючи, що на вимірювання не вистачить часу. Варто ознайомитись з інструкціями невідомих вам приладів, вивчити шкали приладів, звернувши увагу на їхні класи точності. Якщо будуть виявлені якісь неполадки приладів, їх слід усунути. Саме це сприяє надбанню експериментальних навичок.

4. Приступаючи до виконання лабораторної роботи, студент має спочатку провести контрольний дослід і впевнитись у тому, що установка перебуває в робочому стані, оцінити інструментальні похибки приладів, які визначають систематичні похибки вимірів, а тоді вже починати деталь-

ні експериментальні вимірювання досліджуваних фізичних величин.

5. Виконання вимірів слід робити вдумливо, не поспішаючи. Виміри треба виконувати з максимально можливою для конкретної установки точністю. Саме такі дані будуть цікавими під час опрацювання та обговорення результатів. Намагаючись одержати точніші результати, слід розумно узгоджувати між собою точності виміру різних величин у цій задачі.

6. Для роботи в молекулярному практикумі студент мусить мати два зошити: робочий і зошит для звітів. Намагайтесь акуратно вести робочий зошит. Готуючись до лабораторної роботи, в ньому слід записати дату виконання роботи, назву роботи, вказати метод вимірювання, навести потрібні формули для розрахунків і обробки результатів вимірів. Бажано заздалегідь скласти відповідну табличку в робочому зошиті, в яку будете заносити результати вимірювань.

Під час виконання роботи в лабораторії студент у робочому зошиті записує результати вимірювань та інші дані, потрібні для розрахунків, проводить обчислення за робочою формулою, оцінює похибки вимірювань. Записи експериментальних вимірів слід проводити акуратно. Результати первинних вимірів не підправляйте, не підтирайте, краще закресліть і зробіть нові вимірювання та записи. Неохайні записи можуть привести до грубих помилок і неправильних висновків під час обробки результатів експериментів. Перші наближені обчислення результатів треба обов'язково робити на самому початку роботи, тут же в лабораторії, у робочому зошиті. Такі оцінки дають змогу вчасно побачити неполадки в установці, розібратися в специфіці роботи і правильно спланувати послідовність та хід основних вимірів. Записи в робочому зошиті слід вести в послідовності

проведення вимірів. Намагайтеся якомога повніше вести первинні записи результатів, які ви одержуєте в лабораторії.

7. Під час обробки експериментальних результатів слід ретельно обдумати можливе джерело похибок. Проміжні обчислення треба виконувати з точністю, яка дещо перевищує точність вимірів, щоб уникнути внесення не виправданих помилок, пов'язаних з обчисленнями. Під час обчислень звичайно зберігають на один знак більше, ніж буде залишено в остаточній відповіді.

8. Істотну допомогу під час аналізу одержаних результатів надає їхнє графічне зображення. Графіки слід виконувати на міліметровому папері з максимальною акуратністю (папір зошита в клітинку для цієї мети мало придатний). Слід уважно продумати, які величини краще всього відкласти на осях координат і вибрати зручний, розумний масштаб. Криві на графіку проводять так, щоб було видно окремі точки, що одержані в експерименті. Бажано криві проводити олівцем, щоб залишалась можливість для введення поправок у процесі обговорення результатів з викладачем. Точки, одержані в різних серіях вимірів, позначають різними значками: точка, кружечок, трикутник, хрестик і тощо.

9. Наприкінці заняття студент подає одержані результати на перевірку викладачеві, який своїм підписом засвідчує виконання роботи і дає поради щодо подальшого оформлення звіту. Роботу вважають виконаною, якщо студент подає результат із оцінкою похибки, а не лише таблицю експериментальних даних.

10. Домашню обробку результатів дослідів можна проводити у тому ж робочому зошиті. У зошиті для звітів наводять вихідні експериментальні дані та остаточні результати з аналізом похибок і випадкових, і систематичних.

11. Порівнюючи свої результати із даними таблиць, або з результатами товаришів і виявивши неспівпадання цих результатів, не слід вважати свої дані помилковими. Треба зрозуміти причини цього (звернутись до книжок або до викладача). Під час захисту робіт з “поганими” результатами студент, під час їхнього обговорення з викладачем, часто одержує значно більше інформації, ніж за наявності “гарних” результатів, які здебільшого не викликають додаткових запитань.

12. Звіт про роботу студент оформляє в зошиті для звітів, де після дати виконання роботи наводить короткі теоретичні відомості, експериментальні дані у вигляді таблиць та графіків, розрахунок експериментальних похибок, записує остаточний результат з довірчим інтервалом та довірчою ймовірністю, подає у письмовому вигляді відповіді на запитання, що поставлені в кінці опису роботи. При аналізі похибок вимірюваних та обчислених величин слід враховувати, прямі чи не прямі виміри було виконано при дослідженні, відтворювані чи не відтворювані умови досліду були при вимірюванні.

13. Повністю оформлену лабораторну роботу студент має захистити до початку виконання наступної лабораторної роботи. Під час захисту студент подає викладачеві і зошит для звітів, і робочий зошит. Щоб одержати позитивну оцінку студент має не лише викласти зміст і результати виконаної роботи, а й відповісти на теоретичні запитання в обсязі розділів I. “Математична обробка результатів фізичних вимірювань” та III. “Основні визначення, закони та формули молекулярної фізики”.

14. У процесі виконання молекулярного практикуму студентам надається змога виявити ініціативу у вигляді вдосконалення робіт лабораторного практикуму та розробки і постановки нових робіт. Це сприяє надбанню студентами

професійних навичок у постановці лабораторних робіт, які потрібні для випускників-бакалаврів та магістрів кафедри фізико-математичних наук.

15. У процесі вдумливої сумлінної праці в фізичному практикумі студент навчиться:

а) застосовувати теоретичні знання в експериментальній роботі;

б) правильно поставити експеримент та уникнути помилок;

в) аналізувати результати дослідів;

г) помічати важливі та цікаві особливості експеримента та дрібниці, з яких, як нерідко буває, випливають задачі для серйозних наукових досліджень.

Розділ 1

Математична обробка результатів фізичних вимірювань

1.1. Класифікація вимірювань фізичних величин

Виконання лабораторної роботи студентом складається з чотирьох послідовних етапів:

1. Ознайомлення з методом вимірювання шуканої фізичної величини та приладами, з яких складається експериментальна установка;
2. Виконання вимірювань;
3. Математична обробка експериментальних даних: обчислення шуканої фізичної величини із результатів вимірювань та оцінка похибок вимірювання;
4. Порівняння результатів експериментальних вимірювань з висновками теорії.

Вимірювання – це порівнювання фізичної величини, яку вивчають, з іншою величиною, що прийнята за одиницю вимірювання. Таке порівняння здійснюється за допомогою спеціальних технічних засобів.

Всі вимірювання поділяють на прямі, непрямі, сукупні та сумісні.

Прямими називають такі вимірювання, за яких шукану величину порівнюють з одиницею вимірювання безпосередньо або за допомогою вимірювального приладу, що проградуєований у відповідних одиницях. Прямими вимірами визначають насамперед основні фізичні величини, що мають просту розмірність (масу, час, температуру, силу струму тощо).

Непрямими називають такі вимірювання, за яких шукана фізична величина виражається явною функцією інших

фізичних величин, які знаходяться за допомогою прямих вимірювань. Числове значення шуканої фізичної величини визначають за формулою

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n), \quad (1.1)$$

де y – значення шуканої фізичної величини, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$ – значення других фізичних величин, що безпосередньо визначають в експерименті. Наприклад, визначення густини речовини виконують шляхом вимірювання маси тіла та його геометричних розмірів. Для визначення опору провідника вимірюють напругу на кінцях провідника та силу струму, що проходить по провіднику.

До *сукупних вимірів* відносять одночасні вимірювання декількох однойменних фізичних величин, за яких шукані значення величин знаходять шляхом розв'язання системи рівнянь, які одержують під час прямих вимірів різних поєднань цих величин. До сукупних вимірів відносяться, наприклад, вимірювання, за яких маси окремих гирок набору знаходять за відомою масою однієї з них і за результатами прямих порівнянь мас різних поєднань гир.

Сумісні вимірювання – це одночасні вимірювання двох або декількох не однойменних величин для знаходження залежності між ними. Наприклад, до сумісних вимірювань відносяться вимірювання температурної залежності густини речовини або температурної залежності електричного опору.

Числові значення шуканих величин за сукупних і сумісних вимірюваннях визначають із системи рівнянь, що пов'язують значення шуканих величин із значеннями величин, які виміряні прямим (або непрямим) способом. Щоб визначити числові значення шуканих величин, треба одержати стільки рівнянь, скільки є шуканих величин.

1.2. Похибки результатів вимірювання

Будь-яке вимірювання фізичних величин не може бути виконане абсолютно точно. В результаті вимірів отримують значення фізичної величини з деякою похибкою. Цю похибку не можна зробити меншою, ніж похибки приладів. Встановлений експериментально закон можна вважати правильним лише з тією точністю, з якою виконано експериментальні виміри фізичних величин, які покладені в основу цього закону.

Одержаний результат вимірювань має цінність лише тоді, коли наведена оцінка похибки експериментально вимірюваного значення фізичної величини.

Через дію численних спотворюючих чинників результат окремих вимірювань фізичної величини x буде відрізнятися від її істинного значення X , яке в принципі визначити неможливо.

Відхилення результату вимірювання x_i від істинного значення X , що дорівнює

$$\Delta x_i = x_i - X, \quad (1.2)$$

називається *абсолютною похибкою*, яка може бути і додатна ($\Delta x_i > 0$ при $x_i > X$), і від'ємна ($\Delta x_i < 0$ при $x_i < X$). Абсолютна похибка виражається в одиницях вимірюваної фізичної величини.

Запис результату вимірювань фізичної величини з абсолютною похибкою, є необхідною, але не достатньою умовою вимірювань, оскільки абсолютна похибка не дає інформації про точність проведених вимірювань. Поняття точності проведених вимірювань є відносним.

Для характеристики точності проведених вимірів фізичної величини вводять поняття *відносної похибки вимірювання*. Для i -того вимірювання відносна похибка дорівнює:

$$\varepsilon = \left| \frac{\Delta x_i}{x_i} \right| \cdot 100\%. \quad (1.3)$$

Як видно із (1.3), відносна похибка вимірювання залежить і від абсолютної похибки вимірювання Δx_i , і від значення вимірюваної фізичної величини x_i . Що менша відносна похибка вимірювань, то вища точність цих вимірювань.

Відхилення результату вимірювань від істинного значення фізичної величини можна пояснити недосконалістю засобів вимірювання, впливом умов, за яких виконують виміри, участю у вимірах людини з її обмеженими можливостями тощо.

Розрізняють три типи похибок вимірювання фізичних величин: грубі (або промахи), систематичні та випадкові.

Грубі похибки (або промахи) можуть бути пов'язані з несправністю фізичної апаратури, з помилкою експериментатора під час вимірювань або з порушенням умов досліду. Такі похибки важко врахувати, бо їх не можна передбачити, але від них можна значною мірою позбутися під час старанного аналізу експериментальних даних. Помилкові дані слід відкинути і провести нові вимірювання.

Систематичними похибками вимірювань називають похибки, які повторюються під час багатьох вимірів однієї й тієї ж величини. Їхні значення будуть однакові у всіх вимірюваннях, що проводять одним і тим же методом за допомогою одних і тих же вимірювальних приладів. Вони постійно або завищують вимірювану величину, або занижують її. Систематичні похибки містять у собі методичні та інструментальні похибки вимірів.

Методичні похибки пов'язані з недоліками методу вимірювання, недосконалістю теорії фізичного явища, а, отже, формули, яку застосовують для розрахунку. Можна зменшити методичні похибки шляхом удосконалення методу вимірювання та уточнення робочої формули.

Інструментальні похибки зумовлені класом точності приладів. Вони вказані в паспортних даних приладів, або нанесені на шкалах приладів.

Класом точності приладу k називають відносну похибку, що виражена у відсотках, для номінального значення шкали.

Номінальним значенням шкали є найбільше значення вимірюваної величини, яке може бути виміряне по шкалі приладу. Відношення абсолютної похибки Δx до номінального значення x_N ще називають *приведеною похибкою*:

$$k = \left| \frac{\Delta x}{x_N} \right| 100\% . \quad (1.4)$$

За класами точності прилади поділяють на сім класів: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 4.

Прилади класу точності 0,1; 0,2; 0,5 застосовують для точних лабораторних вимірювань, їх називають *прецизійними*. У техніці застосовують прилади класів 1,0; 1,5; 2,5; 4, їх називають *технічними*.

Клас точності зазвичай вказаний на шкалі приладу. Якщо на шкалі такого позначення немає, то цей прилад є позакласним, тобто його приведена похибка більша від 4 %.

За класом точності приладу k і номінальним значенням шкали x_N можна розрахувати абсолютну похибку приладу:

$$\Delta x = \pm \left| \frac{k}{100} \right| x_N , \quad (1.5)$$

яку вважають однаковою по всій шкалі приладу. Знак \pm означає, що похибка може діяти і у бік збільшення, і у бік зменшення дійсного значення вимірюваної величини. Звичайно вимірювана величина x є менша від номінального значення x_N шкали приладу, тому на початку шкали відносна похибка більша, ніж у кінці шкали.

У тих випадках, коли на приладі клас точності не зазначено, за абсолютну похибку приймають половину ціни найменшої поділки. Точність приладу не можна підвищити ніяким способом. Якщо треба провести точніші виміри, слід застосувати прилад вищого класу.

Випадкова похибка – це похибка, яка змінюється випадково під час повторних вимірювань однієї й тієї ж самої величини. За наявності такої похибки повторні вимірювання дають значення, що відрізняються від попередніх останніми значущими цифрами. Випадкові похибки зумовлені багатьма причинами, які усунути або заздалегідь передбачити неможливо. Випадкові похибки, як і всі випадкові величини, описуються певними законами, мова про які буде йти далі.

1.3. Оцінка значень випадкових фізичних величин у теорії ймовірностей. Закон нормального розподілу

Нехай у результаті повторних вимірювань, які виконано на одних і тих же самих приладах, однаково старанно, одержано n значень фізичної величини:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n, \quad (1.6)$$

Ці значення можна наочно зобразити у вигляді діаграми, що показує, як часто ми одержуємо ті чи інші результати. Для побудови цієї діаграми проміжок $[x_1 \div x_n]$, в якому знаходяться результати вимірювань фізичної величини,

ділять на рівні інтервали з кроком a і підраховують, скільки результатів вимірювань (Δn) потрапило в кожний такий інтервал $\Delta x = (x + a) - x$.



Рис. 1.1. Гістограма експериментальних даних.
 x – вимірювана фізична величина; n – кількість усіх вимірів; Δn – кількість вимірів, що потрапили в інтервал $\Delta x = (x + a) - x$; a – крок інтервалу

На рис. 1.1 зображено діаграму, на яку нанесено результати таких розрахунків, а саме залежність Δn від значення x . Цю діаграму називають *гістограмою*. Якщо збільшити кількість вимірів n , ширину інтервалу можна зменшити до dx , тоді у кожному інтервалі буде dn результатів вимірювань. Якщо dn поділити на n , то одержаний результат

$$dp(x) = \frac{dn}{n}, \quad (1.7)$$

є часткою загальної кількості вимірів, що попадає в інтервал dx або ймовірністю, що результат вимірювань попадає у цей інтервал.

Якщо поділити $dp(x)$, ймовірність попадання кількості результатів вимірювання в інтервал dx , на значення інтервалу dx , то одержимо густину ймовірності $\rho(x)$:

$$\rho(x) = \frac{dp(x)}{dx} = \frac{dn}{ndx} \quad (1.8)$$

Можна побудувати графік залежності густини ймовірності від значення вимірюваної величини x , який матиме вигляд плавної кривої, зображеної на рис. 1.2. Цю криву називають *графіком розподілу густини ймовірності випадкової величини x* .

За графіком розподілу густини ймовірності випадкової величини x можна знайти ймовірність попадання результату вимірювання в будь-який інтервал, наприклад, в інтервалі від x_k до x_l :

$$p(x) = \int_{x_k}^{x_l} \rho(x) dx \quad (1.9)$$

Ймовірність $p(x)$ чисельно дорівнює площі, обмеженій відрізком кривої і відрізком осі Δx , що відповідає значенням x_k та x_l .

За нескінченних меж інтеграл дорівнює ймовірності вірогідної події, тобто одиниці.

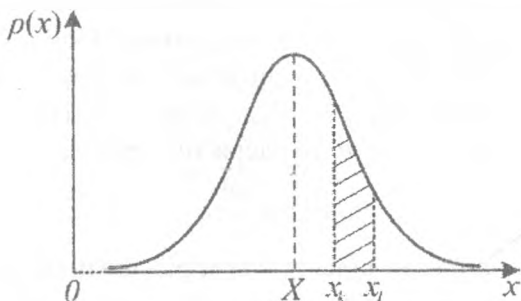


Рис. 1.2. Крива розподілу густини ймовірності

$$\rho(x) = \frac{dn}{ndx} \text{ випадкової величини } x$$

Абсцису X , що відповідає максимуму цієї кривої, називають *центром розподілу*.

Якщо перенести початок координат у центр графіка розподілу, тобто по осі абсцис відкласти різницю $\Delta x = x - X$, то одержимо рис. 1.3. Криву $\rho(\Delta x)$ від Δx на рис. 1.3 можна розглядати як *криву розподілу випадкових похибок*. Найбільша ордината (густина ймовірності) відповідає похибці $\Delta x = 0$. Зі зростанням похибки Δx і у бік додатних, і у бік від'ємних значень Δx ординати $\rho(\Delta x)$ кривої зменшуються, тобто що більша похибка Δx , то менша густина ймовірності її появи. Йдучи донизу, крива асимптотично наближається до осі абсцис. Це означає, що густина ймовірності появи дуже малих похибок дуже мала. Крива розподілу симетрична відносно вертикалі, що проходить через точку, яка відповідає $\Delta x = 0$. Це означає, що однакові похибки, але з різними знаками, мають однакову густина ймовірності.

Крива має форму дзвона. Біля середньої точки опуклість кривої направлена догори. На деякій віддалі від середини симетрично по обидва боки знаходяться точки перегину цієї кривої, нижче яких випуклість кривої повернена донизу.

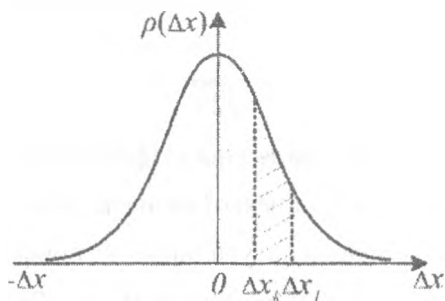


Рис. 1.3. Крива нормального розподілу випадкових похибок

Криву, що зображено на рис. 1.3, називають *функцією розподілу*, яка є універсальним способом опису випадкових похибок. Проте експериментально одержати функцію розподілу випадкових похибок важко, бо для цього треба провести багато вимірювань ($n \rightarrow \infty$). Задачу знаходження вигляду функції розподілу розв'язують теоретично.

Теорія випадкових похибок вимірювання фізичних величин ґрунтується на гіпотезі, що в експериментальних вимірюваннях відхилення фізичної величини, яку вимірюють, від істинного значення підлягає *закону нормального розподілу похибок* вимірювання. Його вивів Гаус на підставі таких припущень:

1. похибки вимірювання можуть набирати неперервний ряд значень;

2. за великої кількості вимірювань (деколи використовують термін “спостережень”) похибки вимірювань однакової величини, але різних знаків зустрічаються однаково часто;

3. великі похибки (за абсолютним значенням) спостерігаються рідше, ніж малі.

Густина нормального розподілу для будь-якої вимірюваної випадкової величини описується рівнянням:

$$y = \rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-X)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.10)$$

де $y = \rho(x)$ – густина ймовірності (функція x); x – значення випадкової величини, для якої визначається $\rho(x)$;

$e = 2,7183$ – основа натуральних логарифмів;

$X = M(x)$ – параметр нормального розподілу, що називають *математичним сподіванням*;

σ – параметр нормального розподілу, що називають *середньоквадратичним відхиленням* або *стандартним*

відхиленням або у вимірювальній практиці – середньою квадратичною похибкою.

Графік функції густини розподілу зображено на рис. 1.2. За теорією за умови, що всі систематичні похибки видалені, істинне значення вимірюваної фізичної величини X дорівнює математичному сподіванню $M(x)$ результату вимірювання. Абсцису, що відповідає математичному сподіванню, називають *центром розподілу*.

Аналітичний вираз кривої розподілу випадкових похибок (рис. 1.3) має такий вигляд:

$$y = \rho(\Delta x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.11)$$

Найбільша густина ймовірності (тобто найбільша ордината) на кривій розподілу випадкових похибок відповідає значенню абсолютної похибки $\Delta x = 0$. Із рис. 1.3 видно, що чим більша похибка Δx , тим менша густина ймовірності появи цієї похибки. Густина ймовірності появи дуже великих похибок зникає мала.

Крива нормального розподілу похибок симетрична відносно осі $y = \rho(\Delta x)$, тобто однакові похибки, але з різними знаками, мають однакову густину ймовірності.

Зупинимось на змісті параметрів нормального розподілу: математичному сподіванні та середньому квадратичному відхиленні.

Математичне сподівання $M(x)$. Математичне сподівання випадкової величини – це таке її значення, навколо якого групуються результати окремих вимірювань (спостережень). (У літературі, крім позначення $M(x)$, використовують також позначеннями μ , m_x).

Для дискретної випадкової величини математичне сподівання $M(x)$ визначається як сума добутків всіх можливих

значень випадкової величини x помножених на ймовірність цих значень:

$$M(x) = \sum_{i=1}^n x_i p_i. \quad (1.12)$$

Для неперервних випадкових величин треба виконати інтегрування, для цього треба знати залежність густини ймовірності від x , тобто $\rho(x)$. Тоді

$$M(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx = \mu. \quad (1.13)$$

Якщо розглядати нормальний розподіл результатів вимірювання (рис. 1.2), то математичне сподівання $M(x)$ відповідатиме істинному значенню вимірюваної величини, яке ми позначаємо X .

Надалі для спрощення застосовуватимемо позначення X для математичного сподівання вимірюваної фізичної величини таке ж, як і для істинного значення.

Дисперсія. Дисперсія $D(x) = \sigma^2$ є мірою розсіяння значень випадкових величин. Для дискретних (теоретично) розподілів дисперсія відхилень від математичного сподівання визначається виразом

$$\begin{aligned} D(x) &= [x_1 - X]^2 p_1 + [x_2 - X]^2 p_2 + \dots + [x_n - X]^2 p_n = \\ &= \sum_{i=1}^n [x_i - X]^2 p_i = \sum_{i=1}^n [\Delta x_i]^2 p_i = \sigma^2 \end{aligned} \quad (1.14)$$

і відповідно для неперервних розподілів:

$$D(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [x_i - X]^2 \rho(x) dx_i = \sigma^2. \quad (1.15)$$

Розгляньмо характеристики нормального розподілу випадкових похибок. Із рис. 1.3 видно, якщо випадкові по-

хибки мають нормальний розподіл, то математичне сподівання випадкової похибки дорівнює нулеві, тобто найбільша густина ймовірності відповідає похибці $\Delta x = x - X = 0$. Зі зростанням похибок $\pm \Delta x$ значення ординати кривої зменшується. Крива асимптотично наближається до осі абсцис. Площа, що знаходиться під кривою розподілу, відповідає одиниці. Це означає, що крива охоплює всі результати вимірювань, а сума ймовірностей появи будь-якого із всіх можливих результатів дорівнює одиниці. Криві розподілів можуть мати різну висоту максимумів, але всі вони мають площу під кривою рівну одиниці (див. рис. 1.4).

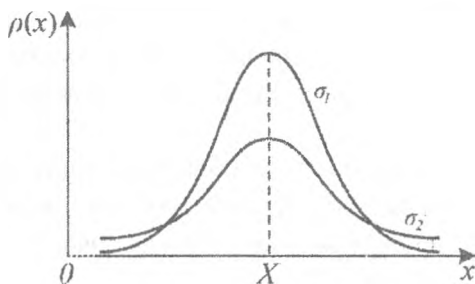


Рис. 1.4. Вплив параметра σ на форму кривої густини розподілу ймовірностей

На рис. 1.4 зображено два графіки функції розподілу. Тут крива з σ_1 має гостріший пік, що відповідає точнішим вимірюванням, які зібрано біля істинного значення X . Крива з $\sigma_2 > \sigma_1$ має пологіший вигляд, це відповідає вимірюванням, що проведені з меншою точністю. Площі під обома кривими дорівнюють одиниці, що впливає із умов нормування, тому висота кривих різна.

Середньоквадратичне відхилення (стандартне відхилення) σ . Для характеристики розсіяння результатів вимірювання фізичної величини найчастіше використовують середньоквадратичне відхилення σ , яке визначають як додатний квадратний корінь із дисперсії:

$$\sigma = +\sqrt{D(x)}. \quad (1.16)$$

Середньоквадратичне відхилення σ зручніше від дисперсії тому, що воно має ту ж розмірність, що й сама випадкова величина, а, отже, й випадкова похибка. Тому середньоквадратичне відхилення σ називають *середньою квадратичною похибкою*. Що менша σ , то більша буде ймовірність появи малих похибок.

Отже, значення двох величин $X = M(x) = \mu$ (математичне сподівання) і σ (середня квадратична похибка) повністю визначають закон розподілу для кожного конкретного випадку.

Середня квадратична похибка відповідає характерній точці кривої нормального розподілу. Абсцисам $\Delta x = +\sigma$ і $\Delta x = -\sigma$ відповідають точки перегину кривої нормального розподілу (див. рис. 1.3).

Результат вимірювання характеризується певним довірчим інтервалом Δx і довірчою ймовірністю α .

Довірчим інтервалом називають інтервал значень оцінюваної фізичної величини, в який із заданою ймовірністю, що називають *довірчою ймовірністю* α (або надійністю), потрапляє істинне значення вимірюваної фізичної величини.

Довірчий інтервал Δx є випадковою величиною. Його положення визначається оцінкою результату вимірювання, яким є середнє арифметичне випадкових значень фізичної величини, а саме:

$$X = \langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_i}{n}. \quad (1.17)$$

Якщо випадкові величини $(x_i - X)$ розподілені за нормальним законом Гауса, за довірчий інтервал Δx можна взяти інтервал, що дорівнює стандартному відхиленню $\Delta x = \sigma$. Яка ж ймовірність того, що істинне значення фізичної величини X попаде в довірчий інтервал $\Delta x = \sigma$?

Щоб відповісти на це запитання, скористаємось виразом

$$\text{зом } \rho(x) = \int_{x_k}^{x_l} \rho(x) dx \text{ та обчислимо довірчу ймовірність,}$$

взявши за межі інтегрування $x_k = X - \sigma$, $x_l = X + \sigma$. Тоді довірна ймовірність α_1 для довірчого інтервала $\Delta x = \sigma$ дорівнюватиме:

$$\alpha_1 = P(X - \sigma, X + \sigma) = \int_{X-\sigma}^{X+\sigma} \rho(x) dx = 0.68. \quad (1.18)$$

При $\Delta x = 2\sigma$, $\Delta x = 3\sigma$ довірчі ймовірності α_2 , α_3 дорівнюватимуть, відповідно:

$$\alpha_2 = P(X - 2\sigma, X + 2\sigma) = \int_{X-2\sigma}^{X+2\sigma} \rho(x) dx = 0.95, \quad (1.19)$$

$$\alpha_3 = P(X - 3\sigma, X + 3\sigma) = \int_{X-3\sigma}^{X+3\sigma} \rho(x) dx = 0.997. \quad (1.20)$$

Одержані значення довірчих ймовірностей зображено на рис. 1.5.

Розглянутий нормальний розподіл випадкових величин x , зокрема й випадкових похибок Δx , *теоретичний*. Тому описаний нормальний розподіл слід розглядати як "ідеа-

льний". Водночас саме нормальний розподіл найчастіше використовують під час аналізу похибок вимірювання фізичних величин, які одержують у фізичних лабораторіях.

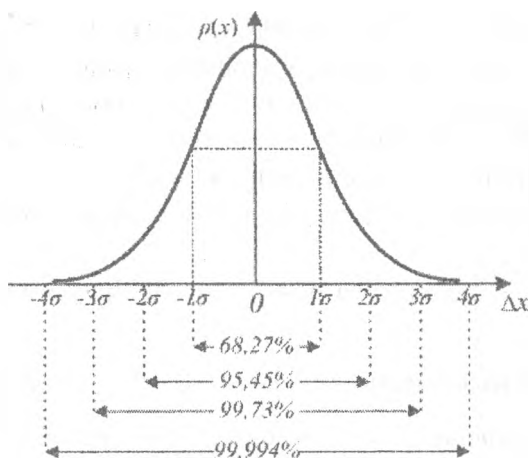


Рис. 1.5. Значення довірчих ймовірностей α за різних значень середньоквадратичного відхилення: σ , 2σ , 3σ , 4σ

Крім розглянутого нормального закону розподілу випадкових величин існують й інші розподіли, а саме:

1. *Розподіл Пуассона (закон рідкісних явищ)*. Цей закон дає змогу обчислити ймовірність і дисперсію числа розпадів радіоактивних елементів за одиницю часу, кількості частинок у полі зору мікроскопа, кількості космічних частинок, що зіткнулись з кораблем, кількості електронів, які вилетіли із розжареного катоду електронно-променевої трубки тощо.

2. *Рівномірний закон розподілу похибок* вимірювання випадкових фізичних величин. У цьому випадку густина

розподілу похибок $\rho(\Delta x)$ є постійною усередині певних меж і дорівнює нулеві поза цими межами. Такий рівномірний закон розподілу похибок може бути, наприклад, при вимірюванні маси тіла за допомогою точних терез, що не мають малих гир, а також при вимірюваннях за допомогою приладів із відомим класом точності, в яких від поділки до поділки розподіл фізичної величини вважається рівномірним. З рівномірним законом розподілу добре узгоджуються похибки дискретності в цифрових приладах і ін.

3. *Двомодальні закони розподілу похибок* вимірювання випадкових фізичних величин. Це закони розподілу, що мають два максимума густини ймовірності. Такий розподіл може бути в приладах, що мають похибки від люфту кінематичних механізмів або від гістерезиса під час перемагнічування деталей приладу.

4. *Трапецієподібний закон розподілу похибок* вимірювання випадкових фізичних величин. Такий закон розподілу має похибки, якщо вони утворюються з двох незалежних складових, кожна з яких має рівномірний закон розподілу, але ширина інтервалів рівномірних законів різна. Така ситуація реалізується при послідовному з'єднанні двох вимірювальних перетворювачів, один із яких має похибку, що рівномірно розподілена в інтервалі $\pm \Delta x_1$, а другий – рівномірно розподілений в інтервалі $\pm \Delta x_2$.

5. *Трикутний закон розподілу похибок* вимірювання випадкових фізичних величин (закон Сімпсона). Цей закон є частинним випадком трапецієподібного, коли складові мають однакові рівномірні закони розподілу.

Інші закони розподілу подано у спеціальній літературі, наприклад, в ГОСТ 8.011 – 72 “Показатели точности измерений и формы представления результатов измерения”.

При аналізі похибок вимірювання фізичних величин у навчальних фізичних лабораторіях найчастіше використовують нормальний розподіл випадкових величин і випадкових похибок.

Отже, теорія ймовірностей для обробки результатів вимірювання випадкової фізичної величини пропонує:

1. Провести якомога більшу кількість вимірювань (теоретично $n \rightarrow \infty$) і знайти закон розподілу густини ймовірності $\rho(x)$ для випадкової фізичної величини;

2. Обчислити математичне сподівання $M(x) = \mu$;

3. Визначити дисперсію $D(x) = M[x - M(x)]^2$, яка для випадку нормального розподілу дорівнює σ^2 ;

4. Визначити абсолютне відхилення $\sqrt{M[x - M(x)]^2}$ величини x від математичного сподівання $M(x)$, яке для випадку нормального розподілу дорівнює стандартному відхиленню σ ;

5. Знайти відносне відхилення $\sqrt{M[x - M(x)]^2} / M(x)$, яке у випадку нормального розподілу величини x дорівнює відносному стандартному відхиленню ε ;

6. Остаточний результат вимірювань записати в загально прийнятій формі, яка для нормального розподілу фізичної величини x має такий вигляд:

$$x = \mu \pm \sigma, \quad p(\mu - \sigma < x < \mu + \sigma) \cong 0,683, \quad (1.21)$$

$$\text{або } x = \mu \pm 2\sigma, \quad p(\mu - 2\sigma < x < \mu + 2\sigma) \cong 0,955, \quad (1.22)$$

$$\text{або } x = \mu \pm 3\sigma, \quad p(\mu - 3\sigma < x < \mu + 3\sigma) \cong 0,997. \quad (1.23)$$

Ці пропозиції теорії ймовірності майже нездійсненні, бо неможливо провести нескінченну кількість вимірювань ви-

падкової фізичної величини, а, відповідно, неможливо дізнатися закон її розподілу. Це означає, що неможливо визначити її математичне сподівання $M(x) = \mu$, дисперсію σ^2 , стандартне відхилення σ та відносне стандартне відхилення ε . а, отже, розв'язати задачу про вимірювання фізичної величини.

Задачу вимірювання значення фізичної величини допомагає розв'язати математична статистика.

1.4. Оцінка значень випадкових фізичних величин методами математичної статистики

У математичній статистиці вводиться два важливих поняття: генеральна сукупність та вибірка із неї.

Генеральна сукупність $\{x_i\}_N$ – це повний набір (множина) усіх можливих N значень x_i випадкової величини x , що розподілена за певним законом.

Для генеральної сукупності середнє значення результатів окремих вимірювань і дисперсія виражаються формулами:

$$\langle x \rangle_2 = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N}, \quad (1.24)$$

$$D_2 = \sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle_2)^2}{N}, \quad (1.25)$$

Якщо із генеральної сукупності $\{x_i\}_N$ випадковим чином вибрати n ($n \leq N$) значень x_i , то таку множину $\{x_i\}_n$ називатимуть *вибіркою* n із генеральної сукупності.

Метою математичної статистики є вказати методи, за допомогою яких на підставі результатів однієї вибірки

(тобто на підставі однієї серії вимірювань) можна оцінити невідомі параметри генеральної сукупності та їхні похибки, які самі собою є випадковими величинами.

Оцінкою істинного значення X вимірюваної дискретної випадкової фізичної величини в математичній статистиці є середнє арифметичне від виміряних n значень x_i :

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1.26)$$

Цю оцінку називають ще *середнім значенням вибірки випадкової фізичної величини*.

Оцінкою дисперсії $D(x)$ випадкової вибірки дискретної фізичної величини x , що вимірюється, є визначення середнього арифметичного значення квадрата абсолютного відхилення $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ випадкової фізичної величини x від її середнього арифметичного значення $\langle x \rangle$:

$$\begin{aligned} D(x) &= \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2 = \\ &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 = S_n^2, \end{aligned} \quad (1.27)$$

де S_n^2 – результат обчислень суми. (Деколи дисперсію випадкової вибірки позначають $D(x) = \sigma_v^2$. Ми користуватимось позначенням $D(x) = S_n^2$.)

Величину

$$\begin{aligned} S_n &= +\sqrt{D(x)} = +\sqrt{S_n^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2} = \\ &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2} \end{aligned} \quad (1.28)$$

називають *середньоквадратичною похибкою вимірювань випадкової фізичної величини x у випадковій вибірці* (одній серії дослідів).

На відміну від виразу D_x для генеральної сукупності у виразі S_n для випадкової вибірки в знаменнику стоїть не n а $n - 1$. Це можна пояснити тим, що саму вибірку використовують двічі, а саме: для знаходження $\langle x \rangle$ і S_n^2 . Тому у виразі для S_n^2 буде не n незалежних величин $x_i - \langle x \rangle$, а $n - 1$.

У загальному випадку для випадкової вибірки середнє арифметичне значення $\langle x \rangle$ відрізнятиметься від математичного сподівання $M(x) = \mu$, а середньоквадратична похибка S_n – від стандартного відхилення σ генеральної сукупності випадкової фізичної величини x .

Отже, оскільки оцінку істинного значення вимірюваної величини X є математичне сподівання $M(x) = \mu$, а оцінкою математичного сподівання $M(x) = \mu$ беруть середнє арифметичне значення низки вимірювань $\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$, то

$\langle x \rangle$ є оцінкою істинного значення вимірюваної величини X .

Оскільки середнє арифметичне в одній серії дослідів

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

обчислюють на підставі обмеженої кількості

дослідів n , то $\langle x \rangle$ саме є випадковою величиною для різних серій дослідів. Розкиданість середнього арифметичного для низки серій характеризують середнім математичним відхиленням результату вимірювань $S_{\langle x \rangle}$.

Середнє значення результатів нескінченно великої кількості вимірювань ($n \rightarrow \infty$) прямує до істинного значення вимірюваної величини. Фактично ми обчислюємо середнє значення на підставі обмеженої кількості результатів.

Якщо випадкові похибки результатів окремих вимірювань підлягають нормальному розподілу, то і похибки середніх значень їхніх повторних рядів підлягають цьому ж закону, але з іншим розсіянням (дисперсією). Розсіяння середніх значень $\langle x \rangle$ є меншим від розсіяння результатів окремих вимірювань. Теорія дає такий вираз середнього квадратичного відхилення $\sigma_{\langle x \rangle}$ для середнього значення:

$$\sigma_{\langle x \rangle} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1.29)$$

Справді,

$$\begin{aligned} D(\langle x \rangle) &= \sigma_{\langle x \rangle}^2 = M \left[(\langle x \rangle - X)^2 \right] = M \left[\left(\frac{1}{n} \sum x_i - X \right)^2 \right] = \\ &= M \left[\frac{1}{n^2} (\sum x_i - nX)^2 \right] = M \left[\frac{1}{n^2} (\sum x_i - X)^2 \right] = \\ &= \frac{1}{n^2} n \sigma^2 = \frac{\sigma^2}{n} \end{aligned}$$

тобто $\sigma_{\langle x \rangle} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$.

(Тут використано той факт, що величини $(x_i - X)$ і $(x_j - X)$ незалежні при $i > j$ і $i < j$).

Оцінкою $\sigma_{\langle x \rangle}$ є

$$S_{\langle x \rangle} = \frac{S_n}{\sqrt{n}}. \quad (1.30)$$

Оцінкою $\sigma \in S_n$:

$$S_n = +\sqrt{D(x)} = +\sqrt{S_n^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}. \quad (1.31)$$

Отже,

$$\sigma_{\langle x \rangle} \approx S_{\langle x \rangle} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}{n(n-1)}}. \quad (1.32)$$

З цього виразу випливає, що середнє арифметичне результату вимірювань має середню квадратичну похибку значно меншу, ніж окреме кожне вимірювання.

У практичній роботі середню квадратичну похибку середнього арифметичного $S_{\langle x \rangle}$ застосовують тоді, коли потрібно оцінити похибку того числа, яке одержали як результат багатьох вимірювань. Коли ж потрібно визначити точність методу вимірювань, користуються похибкою S_n .

Оцінки дисперсії σ і $\sigma_{\langle x \rangle}$ є граничними і справедливими за умови, що $n \rightarrow \infty$, тобто

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S_n, \quad \sigma_{\langle x \rangle} = \lim_{n \rightarrow \infty} S_{\langle x \rangle}. \quad (1.33)$$

За малих значень числа n оцінки S_n і $S_{\langle x \rangle}$ самі будуть випадковими величинами і визначатимуть лише порядок величини дисперсії.

Як впливає з теорії ймовірностей, результат вимірювань з довірчою ймовірністю α (або надійністю) не виходить за межі довірчого інтервала

$$\Delta x = \pm k \sigma_{\langle x \rangle}, \text{ де } k > 0.$$

Це можна записати:

$$P\left\{\left\langle x \right\rangle - k\sigma_{\langle x \rangle} \leq X \leq \left\langle x \right\rangle + k\sigma_{\langle x \rangle}\right\} = \alpha. \quad (1.34)$$

Що більшу довірчу ймовірність (надійність) ми задаємо, то більший відповідний довірчий інтервал ми одержуємо. І навпаки, що більший довірчий інтервал ми задаємо, то більша буде ймовірність, що результат не вийде за його межі. Попередній вираз прийнято записувати у символічній формі:

$$X = \langle x \rangle \pm k\sigma_{\langle x \rangle}, \quad (1.35)$$

із зазначенням надійності α .

Цей запис свідчить, що істинне значення вимірюваної величини лежить у межах від $\langle x \rangle + k\sigma_{\langle x \rangle}$ до $\langle x \rangle - k\sigma_{\langle x \rangle}$, і зовсім не обов'язково, щоб воно лежало саме всередині цього інтервалу. Оскільки $\alpha < 1$ не виключена можливість знаходження вимірюваної величини за межами цього інтервалу, хоча ймовірність цього дуже мала.

Як було зазначено вище, у теорії оцінки випадкових похибок доведено, що за $n \rightarrow \infty$ довірчому інтервалові $\Delta x = \sigma_{\langle x \rangle}$ відповідає довірча ймовірність $\alpha = 0.68(68\%)$. Це означає, що за такого значення Δx існує досить значна (32%) ймовірність, що X перебуває за межами інтервалу $\langle x \rangle \pm \sigma_{\langle x \rangle}$.

Для $\Delta x = 2\sigma_{(x)}$ величина $\alpha = 0,95$, а за $x \pm 3\sigma_{(x)}$ величина $\alpha = 0,977$. Ймовірність виходу X за межі інтервалу $x \pm 3\sigma_{(x)}$ становить лише 0,3 %.

Розподіл Стьюдента. Попередній розгляд оцінок похибок відноситься хоча й до скінченної кількості вимірювань n , але до досить великого його значення.

У фізичному практикумі студенти використовують результати, які одержують з трьох–п'яти вимірювань, які становлять малу вибірку. Для малих вибірок величини S_n та $S_{(x)}$ визначають лише порядок величини дисперсії.

Для визначення довірчого інтервалу і довірчої ймовірності за малих вибірок існує метод, який ґрунтується на розподілі Стьюдента. Розподіл Стьюдента дає змогу оцінити величину довірчого інтервалу для заданої довірчої ймовірності α результату (або величину надійності α для заданого довірчого інтервалу), коли кількість вимірювань невелике ($n < 30$), а випадкові похибки підлягають нормальному закону розподілу. У випадку проведення однієї серії вимірювань за обмеженої кількості вимірювань n для оцінки довірчого інтервалу Δx , що відповідає заданому значенню довірчої ймовірності α , вводять коефіцієнт $t_{\alpha,n}$, який називають *коефіцієнтом Стьюдента* (запропонував 1908 року англійський математик та хімік В. С. Госсет, який друкував праці під псевдонімом “Стьюдент” – студент). У цьому випадку довірчий інтервал дорівнює:

$$\Delta x = t_{\alpha,n} S_{(x)} = t_{\alpha,n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (1.36)$$

Значення коефіцієнтів Стьюдента $t_{\alpha n}$ залежать від кількості вимірювань n та від заданої величини довірчої ймовірності α . Для їхнього визначення використовують спеціальні таблиці. У табл. 1.1 є деякі значення $t_{\alpha n}$, якими слід користуватись, оформляючи лабораторні роботи.

Таблиця 1.1

Значення коефіцієнтів Стьюдента $t_{\alpha n}$ для різних значень довірчої ймовірності α та кількості вимірів n (розподіл Стьюдента)

$n \backslash \alpha$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99
2	1,000	1,376	1,963	3,08	6,31	12,71	31,8	63,7
3	0,816	1,061	1,336	1,886	2,92	4,30	6,96	9,92
4	0,765	0,978	1,250	1,638	2,35	3,18	4,54	5,84
5	0,741	0,941	1,190	1,533	2,13	2,77	3,75	4,60
6	0,727	0,920	1,156	1,476	2,02	2,57	3,36	4,03
7	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,45	3,14	4,71
8	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,36	3,00	3,50
9	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,31	2,90	3,36
10	0,703	0,883	1,110	1,383	1,833	2,26	2,82	3,25
11	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,23	2,76	3,17
12	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,20	2,72	3,11
13	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,18	2,68	3,06
14	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,16	2,65	3,01
15	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,14	2,62	2,98
16	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,13	2,60	2,95
17	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,12	2,58	2,92
18	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,11	2,57	2,90
19	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,10	2,55	2,88
20	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,09	2,54	2,86
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,33	2,58

ПОЗНАЧЕННЯ

X – істинне значення фізичної величини;

x та x_i – значення фізичних величин, що одержані під час одиничних вимірювань;

n – кількість одиничних вимірів у проведеній серії вимірів;

$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ – середнє арифметичне значення одиничних

вимірів фізичної величини у цій серії вимірів (вибіркове середнє значення);

$\Delta x_i = x_i - \langle x \rangle$ – відхилення окремих вимірювань від вибіркового середнього значення;

$D(x) = \sigma^2$ – дисперсія розподілу;

$S_n^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n-1}$ – квадрат середньої квадратичної похибки

для однієї серії вимірювань;

$S_{\langle x \rangle} = \sqrt{S_{\langle x \rangle}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}$ – середньоквадратична похибка

середнього значення результатів серій вимірювань;

α – довірна ймовірність;

$t_{\alpha, n}$ – коефіцієнт Стьюдента;

$\Delta x = t_{\alpha, n} S_{\langle x \rangle}$ – довірчий інтервал;

ε – відносна похибка.

1.5. Порядок обробки результатів вимірювання

Оформляючи звіт із лабораторної роботи, студентів пропонуємо провести аналіз результатів експериментів у такому порядку.

1.5.1. При прямих вимірюваннях фізичної величини X

1. Записати в таблицю результати однієї серії вимірювань фізичної величини X :

$$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n. \quad (1.37)$$

2. Обчислити середнє значення за формулою

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (1.38)$$

3. Знайти відхилення значень окремих вимірювань від середнього значення:

$$\Delta x_i = x_i - \langle x \rangle. \quad (1.39)$$

4. Обчислити квадрати похибок окремих вимірювань $(\Delta x_i)^2$.

5. Визначити середню квадратичну похибку середнього значення $\langle x \rangle$ за формулою:

$$S_{\langle x \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (1.40)$$

6. Якщо серед обчислених значень Δx_i будуть такі, що перевищують величину $3S_{\langle x \rangle}$, то ці значення x_i слід відкинути і вже без них знову визначити $S_{\langle x \rangle}$.

7. Задати значення довірчої ймовірності α і за табл. 1.1 визначити коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha, n}$ для цього значення α й кількості вимірювань n .

8. Визначити межі довірчого інтервалу для випадкових похибок за довірчої ймовірності α :

$$\Delta x_{\text{вип.}} = t_{\alpha, n} S_{\langle x \rangle}, \quad (1.41)$$

9. Оцінити систематичну похибку $\Delta x_{\text{сис.}}$. Якщо величина довірчого інтервалу $\Delta x_{\text{вип.}}$, що визначається за п. 8, виявиться порівняною з ціною поділки приладу δ_c , то величину довірчого інтервалу Δx визначити за формулою:

$$\Delta x = \sqrt{(\Delta x_{\text{вип.}})^2 + (\Delta x_{\text{сис.}})^2}, \quad (1.42)$$

або

$$\Delta x = \sqrt{t_{\alpha, n}^2 S_{\langle x \rangle}^2 + \left(\frac{t_{\alpha, \infty}}{3}\right)^2 \delta_c^2},$$

де $t_{\alpha, \infty} = t_{\alpha, n}$ при $n = \infty$; δ_c – ціна поділки приладу.

10. Остаточний результат записати у вигляді:

$$x = \langle x \rangle \pm \Delta x, \quad (1.43)$$

або

$$(\langle x \rangle - \Delta x) < x < (\langle x \rangle + \Delta x), \quad (1.44)$$

вказавши довірчу ймовірність α .

11. Оцінити відносну похибку за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} 100\%. \quad (1.45)$$

1.5.2. При непрямих вимірюваннях фізичної величини $y = y(a, b, c)$

Непрямі вимірювання фізичної величини $y = y(a, b, c)$ можна провести при відтворюваних або невідтворюваних умовах дослідів. Залежно від цього по-різному рахують середні значення вимірюваних величин і відповідно по-різному оцінюються похибки.

Відтворюваними умовами дослідів при визначенні фізичної величини $y = (a, b, c, \dots)$ називають такі умови дослідів, при яких відміна між результатами вимірів кожного із аргументів окремо зумовлена лише похибками вимірювань цих аргументів.

Невідтворюваними умовами дослідів є такі умови проведення дослідів, при яких аргументи фізичної величини $y = (a, b, c, \dots)$ змінюються від досліду до досліду. Ця зміна значень аргументів зумовлена не лише похибками вимірювання, а й зміною самих аргументів, до того ж ця зміна аргументів у функціональній залежності $y = (a, b, c, \dots)$ є фізично узгодженою, тобто якщо один аргумент зменшується, то другий збільшується.

Наприклад, розглянемо умови проведення дослідів у лабораторній роботі № 6 “Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідини за методом Стокса”, в якій робочу формулу подано у вигляді функціональної залежності $\eta = \eta(r, \rho, \rho_p, \nu)$, а саме:

$$\eta = \frac{2}{9} g r^2 \frac{\rho - \rho_p}{\nu},$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя (або коефіцієнт в'язкості); g – прискорення вільного падіння; r – радіус кульки;

ρ , ρ_p – густини кульки і рідини, відповідно; v – швидкість падіння кульки в рідині.

Швидкість падіння кульки в рідині v визначають непрямым вимірюванням, а саме через відстань l між двома мітками і час t , за який кулька проходить цю відстань:

$$v = \frac{l}{t}.$$

Якщо від досліду до досліду змінювати l , то і час t проходження кулькою цієї відстані змінюватиметься, а ось значення швидкості v відрізнятиметься лише в межах похибок вимірювання.

Це є приклад невідтворюваних умов дослідів при визначенні η . До речі, умови дослідження будуть також невідтворюваними, якщо ми кидатимемо кульки різного радіуса r або різної густини ρ .

Якщо ж при вимірах η використовувати кульки однакового радіуса r , однакової густини ρ і вимірювати час t при однакових значеннях l , то такі умови дослідів називають відтворюваними.

Далі розглянемо, як треба обробляти експериментальні дані при відтворюваних і невідтворюваних умовах дослідів.

1.5.2.1. Для відтворюваних умов досліду

1. Для кожної серії вимірювань величин a , b , c , що входять до формули $y = y(a, b, c)$, за якою визначають шукану величину y , слід опрацювати результати так само, як і у випадку прямих вимірювань, тобто визначити середні значення $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$ та довірчі інтервали Δa , Δb , Δc , до яких долучити і випадкові, і систематичні похибки. Для усіх цих величин обрати одне й те ж саме значення довірчої ймовірності α .

2. Розрахувати середнє значення шуканої величини $\langle y \rangle$, підставивши у формулу $y = y(a, b, c)$ середні значення $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$:

$$\langle y \rangle = y(\langle a \rangle, \langle b \rangle, \langle c \rangle). \quad (1.46)$$

3. Довірчий інтервал Δy для шуканої величини у оцінити за формулою

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 (\Delta b)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 (\Delta c)^2}, \quad (1.47)$$

де частинні похідні $\frac{\partial y}{\partial a}$, $\frac{\partial y}{\partial b}$, $\frac{\partial y}{\partial c}$ обчислити при $a = \langle a \rangle$, $b = \langle b \rangle$, $c = \langle c \rangle$, а в Δa , Δb , Δc входять і випадкові, і систематичні похибки.

4. Остаточний результат записати у вигляді:

$$y = \langle y \rangle \pm \Delta y. \quad (1.48)$$

5. Визначити відносну похибку за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} 100\%. \quad (1.49)$$

6. Оцінити, вимірювання якої фізичної величини вносить найбільшу похибку.

Примітка. У частинному випадку, коли функція $y = y(a, b, c)$ логарифмується, зручніше спочатку знайти відносну похибку, а далі абсолютну. Аналіз експериментальних даних провести в такому порядку:

1. $a_1, a_2 \dots a_n$;

Визначити випадкову та систематичну похибки для a як для прямих вимірювань.

Знайти: $a = \langle a \rangle \pm \Delta a$. (1.50)

2. b_1, b_2, \dots, b_n ;

Визначити випадкову та систематичну похибки для b як для прямих вимірювань.

Знайти: $b = \langle b \rangle \pm \Delta b$. (1.51)

3. c_1, c_2, \dots, c_n ;

Визначити випадкову та систематичну похибки для c як для прямих вимірювань.

Знайти: $c = \langle c \rangle \pm \Delta c$. (1.52)

4. Розрахувати середнє значення шуканої величини $\langle y \rangle$, підставивши у формулу $y = y(a, b, c)$ середні значення $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$:

$$\langle y \rangle = y(\langle a \rangle, \langle b \rangle, \langle c \rangle) \quad (1.53)$$

5. Прологарифмувати $y = y(a, b, c)$ та визначити відносну похибку ε величини $y = y(a, b, c)$ за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} = \sqrt{\left(\frac{d(\ln y)}{da}\right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{d(\ln y)}{db}\right)^2 (\Delta b)^2 + \dots}, \quad (1.54)$$

підставляючи в похідні середні значення $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$.

6. Розрахувати абсолютну похибку:

$$\Delta y = \varepsilon \langle y \rangle. \quad (1.55)$$

7. Остаточний результат записати у вигляді:

$$y = \langle y \rangle \pm \Delta y. \quad (1.56)$$

8. Записати значення відносної похибки:

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} \cdot 100\%. \quad (1.57)$$

9. Оцінити, вимір якої фізичної величини вносить найбільшу похибку.

1.5.1.2. Для невідтворюваних умов досліді

Якщо непрямі вимірювання здійснюються за *невідтворюваних умов дослідів*, то значення шуканої величини $y = y(a, b, c)$ та її похибки треба обчислити в такому порядку:

1. Записати експериментальні значення a_i, b_i, c_i для кожного із n дослідів :

$$[a_1, b_1, c_1], [a_2, b_2, c_2], \dots, [a_n, b_n, c_n]. \quad (1.58)$$

2. Розрахувати значення фізичної величини $y_i = y(a_i, b_i, c_i)$ для кожного окремого досліді:

$$y_1 = y(a_1, b_1, c_1), y_2 = y(a_2, b_2, c_2), \dots, \\ y_n = y(a_n, b_n, c_n). \quad (1.59)$$

3. Розрахувати середнє значення шуканої величини $\langle y \rangle$:

$$\langle y \rangle = \frac{\sum y_i}{n}. \quad (1.60)$$

4. Межі довірчого інтервалу $\Delta y_{\text{вн}}$ визначити, опрацьовуючи обчислені величини $y_i = y(a_i, b_i, c_i)$ так само, як це робиться у випадку прямих вимірювань, тобто знайти:

$$1). \quad \Delta y_i = y_i - \langle y \rangle, (\Delta y_i)^2, \quad (1.61)$$

$$2). \quad S_{\langle y \rangle} = \sqrt{S_{\langle y \rangle}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (1.62)$$

$$3). \quad \Delta y_{\text{вип}} = t_{\alpha, n} S_{\langle y \rangle}, \text{ за довірчої ймовірності } \alpha. \quad (1.63)$$

5. Межі довірчого інтервалу систематичної похибки $\Delta y_{\text{сис}}$ визначити за формулою:

$$\Delta y_{\text{сис}} = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 (\Delta a_{\text{сис}})^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 (\Delta b_{\text{сис}})^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 (\Delta c_{\text{сис}})^2}, \quad (1.64)$$

де $\Delta a_{\text{сис}}$, $\Delta b_{\text{сис}}$, $\Delta c_{\text{сис}}$ – похибки вимірювальних приладів; (у частинні похідні підставте значення $[a_i, b_i, c_i]$, для яких $y_i \approx \langle y \rangle$).

6. Оцініть абсолютну похибку Δy :

$$\Delta y = \sqrt{(\Delta y_{\text{вип}})^2 + (\Delta y_{\text{сис}})^2}. \quad (1.65)$$

7. Запишіть результат з довірчим інтервалом:

$$y = \langle y \rangle \pm \Delta y. \quad (1.66)$$

8. Оцініть відносну похибку:

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} \cdot 100\%. \quad (1.67)$$

9. Оцініть, вимір якої фізичної величини вносить найбільшу похибку.

Примітка. У частинному випадку, коли функція $y = y(a, b, c)$ логарифмується, зручніше спочатку знайти відносну систематичну похибку, прологарифмувавши для цього $y = y(a, b, c)$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{сис}} &= \frac{\Delta y_{\text{сис}}}{\langle y \rangle} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial \ln y}{\partial a}\right)^2 (\Delta a_{\text{сис}})^2 + \left(\frac{\partial \ln y}{\partial b}\right)^2 (\Delta b_{\text{сис}})^2 + \dots}, \end{aligned} \quad (1.68)$$

підставити в частинні похідні значення a_i, b_i, c_i із досліду, для якого $y_i \approx \langle y \rangle$, а далі розрахувати абсолютну систематичну похибку

$$\Delta y_{\text{сис}} = \varepsilon \cdot \langle y \rangle$$

і підставити результат у вираз:

$$\Delta y = \sqrt{(\Delta y_{\text{ан}})^2 + (\Delta y_{\text{сис}})^2}.$$

Етапи оцінки похибок прямих та непрямих вимірювань фізичних величин подано в Додатку № 4. У цьому ж Додатку подано зразок плаката для лабораторії як наочну демонстрацію оцінки похибок. У Додатку № 5 подано формули для оцінки похибок різних функціональних залежностей.

1.6. Приклади обробки експериментальних результатів та оцінок похибок при прямих і непрямих вимірюваннях

1.6.1. При прямих вимірюваннях

Як приклад розгляньмо вимір часу τ протікання рідини через капіляр під час вивчення температурної залежності в'язкості рідини за допомогою віскозиметра. Експериментальні значення часу протікання τ_i для кількості вимірів $n = 5$, величин абсолютних похибок $|\tau_i - \langle \tau \rangle|$, а також їх квадратів подано в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Обробка результатів вимірювання часу протікання рідини через капіляр при певних значень температури

п	$\tau_i, \text{с}$	$ \tau_i - \langle \tau \rangle , \text{с}$	$ \tau_i - \langle \tau \rangle ^2, \text{с}^2$	Остаточні результати вимірювань
1	2	3	4	5
1	54,3	0,3	0,09	
2	53,6	0,4	0,16	n=5
3	54,0	0,0	0,0	$\tau = (54,0 \pm 0,3) \text{ с}$
4	53,8	0,2	0,04	$\varepsilon = 0,5\%$
5	54,2	0,2	0,04	$\alpha = 0,9$

Порядок обробки результатів вимірювання

1. Підготуємо таблицю і внесімо в її першу колонку номери вимірів, наприклад, $n = 1 \div 5$, а в другу колонку – результати вимірів часу τ_i в порядку їхнього одержання. Оскільки значення τ_i відрізняються між собою більше, ніж на ціну поділки секундоміра ($\Delta \tau = 0,2 \text{ с}$), вважатимемо, що випадкова похибка превалює над систематичною, а сам час протікання рідини певного об'єму через капіляр є випадковою фізичною величиною. Застосуємо методи математичної статистики до результатів цих вимірювань.

2. Визначмо середнє арифметичне значення часу протікання рідини через капіляр $\langle \tau \rangle$ за його $n = 5$ вимірюваннями значень τ_i :

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \tau_i = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \tau_i = \frac{54,3 + 53,6 + 54,0 + 53,8 + 54,2}{5} = \\ &= 53,98 \text{ с} \end{aligned}$$

3. Визначмо для кожного i -го вимірювання значення абсолютної похибки часу $\Delta\tau = |\tau_i - \langle\tau\rangle|$ і занесімо їх у 3-ю колонку таблиці, а в 4-ту колонку – їхні квадрати.

4. Визначмо випадкову середньоквадратичну похибку середнього $S_{\langle\tau\rangle}$ часу протікання рідини певного об'єму через капіляр:

$$S_{\langle\tau\rangle} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\tau_i - \langle\tau\rangle)^2} = \sqrt{\frac{1}{5(5-1)} \sum_{i=1}^5 (\tau_i - \langle\tau\rangle)^2} = \\ = \sqrt{\frac{0,09 + 0,16 + 0 + 0,04 + 0,04}{5 \cdot 4}} = 0,12 \text{ с}$$

5. Визначмо межі довірчого інтервалу для випадкових похибок:

$$\Delta\tau_{\text{вип}} = t_{\alpha,n} S_{\langle\tau\rangle}.$$

Для довірчої ймовірності $\alpha = 0,9$ і $n = 5$ коефіцієнт Стьюдента дорівнює $t_{\alpha,n} = 2,13$. Тоді

$$\Delta\tau_{\text{вип}} = t_{\alpha,n} S_{\langle\tau\rangle} = 2,13 \cdot 0,12 \text{ с} = 0,26 \text{ с}.$$

6. Оцінимо межі повного довірчого інтервалу для часу протікання рідини певного об'єму через капіляр, вважаючи, що половина ціни поділки шкали секундоміра $0,1 \text{ с}$ систематичною похибкою δ_c :

$$\Delta\tau = \sqrt{(\Delta\tau_{\text{вип}})^2 + (\Delta\tau_{\text{сис}})^2},$$

$$\Delta\tau = \sqrt{t_{\alpha,n}^2 S_{\langle\tau\rangle}^2 + \left(\frac{t_{\alpha,\infty}}{3}\right)^2 \delta_c^2}.$$

$$\Delta \tau = \sqrt{(0,26)^2 + \left(\frac{1,645}{3}\right)^2} \cdot 0,1^2 = \sqrt{(0,26)^2 + (0,055)^2} = 0,27 \text{ с}.$$

У цьому випадку систематична похибка значно менша від випадкової і нею можна знехтувати.

6. Визначимо відносну похибку вимірювання часу протікання рідини певного об'єму через капіляр ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta \tau}{\langle \tau \rangle} = \frac{0,27}{54,0} \cdot 100\% = 0,005 \cdot 100\% \cong 0,5\%$$

7. Остаточні результати вимірювань часу протікання рідини певного об'єму через капіляр запишемо у вигляді:

$$n = 5,$$

$$\tau = (54,0 \pm 0,3) \text{ с},$$

$$\varepsilon = 0,5\%,$$

$$\alpha = 0,9,$$

і занесемо їх у 5-ту колонку експериментальної таблиці.

1.6.2. При непрямих вимірюваннях

До непрямих вимірювань відноситься, наприклад, експериментальне визначення коефіцієнта внутрішнього тертя (або коефіцієнта в'язкості) η .

У лабораторній роботі "Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідин методом Стокса" вираз для обчислення η має такий вигляд:

$$\eta = \frac{2}{9} g r^2 \frac{\rho_k - \rho_p}{v_k}, \quad (1.71)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя; g – прискорення вільного падіння; r – радіус кульки; ρ_k , ρ_p – густини кульки і рідини, відповідно; v_k – швидкість падіння кульки.

Швидкість падіння кульки в рідині v_k визначають непрямым вимірюванням, а саме

$$v_k = \frac{L}{t}, \quad (1.72)$$

де L – відстань між двома мітками; t – час, за який кулька проходить відстань L .

Підставивши v_k у формулу (1), одержуємо:

$$\eta = \frac{2}{9} g r^2 \frac{\rho_k - \rho_p}{L} t. \quad (1.73)$$

Для правильного розрахунку похибки вимірювань величини η треба розглянути умови досліду. У цій лабораторній роботі вимірювання можна проводити і за відтворюваних, і за невідтворюваних умов досліду.

За відтворюваних умов досліду час падіння кульки t вимірюють за одних і тих же значень радіуса кульки r , густини кульки ρ_k , густини рідини ρ_p , відстані між мітками L . У цьому випадку значення $\langle t \rangle$, $\Delta t_{\text{вун}}$, $\Delta t_{\text{сис}}$ знаходять як для прямих вимірів і значення довірчого інтервалу для Δt оцінюють за формулою:

$$\Delta t = \sqrt{(\Delta t_{\text{вун}})^2 + (\Delta t_{\text{сис}})^2}. \quad (1.74)$$

Середнє значення $\langle \eta \rangle$ визначають за формулою:

$$\langle \eta \rangle = \frac{2}{9} g r^2 \frac{\rho_k - \rho_p}{L} \langle t \rangle. \quad (1.75)$$

Оцінку похибок проводять так.

Абсолютну похибку визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідини оцінюють за формулою:

$$\Delta\eta = \sqrt{\left(\frac{\partial\eta}{\partial g}\right)^2 (\Delta g)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial \rho_\kappa}\right)^2 (\Delta \rho_\kappa)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial \rho_\rho}\right)^2 (\Delta \rho_\rho)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right)^2 (\Delta t)^2}, \quad (1.76)$$

Вважаючи, що величини g , ρ_κ , ρ_ρ нам точно відомі в умовах цього досліду ($\Delta g = 0$, $\Delta \rho_\kappa = 0$, $\Delta \rho_\rho = 0$) попередній вираз (1.76) можна спростити і записати так:

$$\Delta\eta = \sqrt{\left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right)^2 (\Delta t)^2}. \quad (1.77)$$

Частинні похідні від η мають вигляд:

$$\frac{\partial\eta}{\partial r} = \frac{4}{9} gr \frac{\rho_\kappa - \rho_\rho}{L} t, \quad \frac{\partial\eta}{\partial L} = -\frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho_\kappa - \rho_\rho}{L^2} t, \\ \frac{\partial\eta}{\partial t} = \frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho_\kappa - \rho_\rho}{L}. \quad (1.78)$$

Абсолютну похибку для визначення η можна записати:

$$\Delta\eta = \sqrt{\left(\frac{4}{9} gr \frac{\rho_\kappa - \rho_\rho}{L} t\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(-\frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho_\kappa - \rho_\rho}{L^2} t\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{2}{9} gr^2 \frac{\rho_\kappa - \rho_\rho}{L}\right)^2 (\Delta t)^2} \quad (1.79)$$

Розгляньмо відносну похибку $\frac{\Delta\eta}{\eta}$:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\eta}{\eta} &= \frac{1}{\eta} \sqrt{\left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right)^2 (\Delta t)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial\eta}{\partial r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial\eta}{\partial L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial\eta}{\partial t}\right)^2 (\Delta t)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial t}\right)^2 (\Delta t)^2} \end{aligned} \quad (1.80)$$

Частинні похідні від $\ln \eta$ мають вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \eta}{\partial r} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\ln \frac{2}{9} + \ln g + 2 \ln r + \ln(\rho_\kappa - \rho_\rho) - \ln L + \ln t \right) = \frac{2}{r}, \\ \frac{\partial \ln \eta}{\partial L} &= \frac{\partial}{\partial L} \left(\ln \frac{2}{9} + \ln g + 2 \ln r + \ln(\rho_\kappa - \rho_\rho) - \ln L + \ln t \right) = -\frac{1}{L}, \\ \frac{\partial \ln \eta}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\ln \frac{2}{9} + \ln g + 2 \ln r + \ln(\rho_\kappa - \rho_\rho) - \ln L + \ln t \right) = \frac{1}{t}. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Підставивши значення частинних похідних (1.81) в (1.80), для відносної похибки коефіцієнта в'язкості η одержимо вираз:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \mp \sqrt{\left(\frac{2}{r}\right)^2 (\Delta r)^2 + \left(\frac{1}{L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{1}{t}\right)^2 (\Delta t)^2}, \quad (1.82)$$

або

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \mp \sqrt{\left(\frac{2\Delta r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2}. \quad (1.83)$$

Тут Δr і ΔL – систематичні похибки, а в Δl входять і випадкова, і систематична похибки.

Отже, як видно з (1.83), аналізувати похибки вимірювання значно легше і простіше за формулою (1.83), ніж за формулою (1.79), якщо робочу формулу можна прологарифмувати. Відносна похибка краще характеризує результат вимірювання, ніж абсолютна. За формулою (1.83) також простіше визначити, вимір якої величини вносить максимальну похибку. Це треба знати, щоб вдосконалити метод вимірювання фізичної величини.

Одержаний результат записати у вигляді:

$$\eta = \langle \eta \rangle \pm \Delta \eta. \quad (1.84)$$

Табличні дані подано, звичайно, з похибкою, яка дорівнює половині одиниці останньої значущої цифри. Якщо ж під час розрахунку використовують заокруглені табличні значення деяких величин, то слід врахувати ці заокруглення. Наприклад, якщо можна заокруглити значення прискорення вільного падіння g , то під корені (1.77), (1.80) слід ввести такі вирази:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial g} \right)^2 (\Delta g)^2 = \left(\frac{2}{9} r^2 \frac{\rho_k - \rho_p t}{L} \right)^2 (\Delta g)^2, \quad (1.85)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial g} \right)^2 (\Delta g)^2 = \left(\frac{1}{g} \right)^2 (\Delta g)^2,$$

де Δg – похибка, що пов'язана із заокругленням значення g .

У загальному випадку, якщо в робочу формулу при непрямих вимірюваннях входять якісь табличні або експериментальні дані, для яких похибки не вказано, то вважають, що ця похибка становить 0,5 одиниці останньої значущої цифри.

Важливо, щоб відносна похибка, яка допускається внаслідок заокруглення математичних та фізичних констант була на порядок менша від відносних похибок прямих вимірювань, а відносні похибки усіх аргументів у формулі були б одного порядку.

За невідтворюваних умов досліду, тобто коли під час повторення експерименту змінюють значення параметрів або одного із них (радіуса кульки r , густини кульки ρ_k , відстані між мітками L), час падіння кульки t змінюється від досліду до досліду. У цьому випадку значення η слід обраховувати для кожного окремого досліду, а оцінку похибки провести як для прямих вимірювань. А саме:

1. Для кожного із дослідів розрахуйте значення η за формулою (1.73) та одержіть $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$.

2. Обчисліть середнє значення коефіцієнта в'язкості:

$$\langle \eta \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i. \quad (1.87)$$

3. Знайдіть відхилення окремих вимірювань від середнього значення:

$$\Delta \eta_i = \eta_i - \langle \eta_i \rangle.$$

4. Знайдіть середнє квадратичне відхилення для середнього значення:

$$S_{\langle \eta \rangle} = \sqrt{S_{\langle \eta \rangle}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta \eta_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (1.88)$$

5. Якщо серед отриманих значень відхилень $\Delta \eta_i$ є такі, що перевищують $3S_{\langle \eta \rangle}$, відкиньте їх і знову визначте $S_{\langle \eta \rangle}$.

6. Відповідне значення коефіцієнта Стьюдента $t_{\alpha, n}$ знайдіть із табл. 1.1.

7. Визначте межі довірчого інтервалу для випадкових похибок:

$$\Delta \eta_{\text{вип}} = t_{\alpha, n} S_{\langle \eta \rangle}. \quad (1.89)$$

8. Оцініть межі довірчого інтервалу для систематичної похибки:

$$\Delta \eta_{\text{сис}} = \eta \sqrt{\left(\frac{2\Delta r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2}. \quad (1.90)$$

9. Значення довірчого інтервалу $\Delta \eta$ оцініть за формулою:

$$\Delta \eta = \sqrt{(\Delta \eta_{\text{вип}})^2 + (\Delta \eta_{\text{сис}})^2}. \quad (1.91)$$

10. Результат запишіть у вигляді:

$$\eta = \langle \eta \rangle \pm \Delta \eta, \quad (1.92)$$

або

$$(\langle \eta \rangle - \Delta \eta) < \eta < (\langle \eta \rangle + \Delta \eta). \quad (1.93)$$

11. Розрахуйте відносну похибку:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \eta}{\langle \eta \rangle} 100\%. \quad (1.94)$$

Якщо під час знаходження фізичної величини є змога провести вимірювання і за відтворюваних, і за невідтворюваних умов досліду, зробіть такі вимірювання, розрахуйте середнє значення шуканої величини, проаналізуйте і запишіть результат з довірчим інтервалом, враховуючи випадкові і систематичні похибки.

1.7. Побудова графіків за експериментальними даними

У лабораторному практикумі виміряні функціональні залежності фізичних величин переважно одержують у вигляді таблиць, на підставі яких можна побудувати графіки. Побудову графіків виконують на міліметровому папері або на комп'ютері. Із табличних даних можна зробити висновок про зміну вимірюваної фізичної величини, а графічне зображення досліджуваної залежності наочно вказує на характер цієї залежності, а також на те, чи відповідають експериментальні дані теоретичним закономірностям.

Графіки можна також використовувати для знаходження емпіричних формул, що виражають співвідношення між величинами, які вивчаються.

Перелічимо декілька порад щодо побудови графіків.

1. У жодному разі не використовуйте для побудови графіків сторінки в клітинку із зошитів.

2. Не слід вибирати занадто великий або занадто малий розмір міліметрового паперу для побудови графіка. Оптимальним розміром міліметрового паперу в лабораторному практикумі є розмір сторінки зошита.

3. При побудові графіка переважно використовують прямокутну систему координат. На горизонтальній осі прямокутної системи координат відкладають незалежну змінну x , а на вертикальній осі – величину y , що є функцією від x : $y = y(x)$.

4. На кожній осі наносять шкали. Шкала із сталою ціною поділки називається *рівномірною шкалою*. Деколи використовують функціональні шкали.

5. Масштаб шкали має бути простим і виражатись (по можливості) цілими числами. Ціна мінімальної поділки шкали має дорівнювати приблизно величині похибки вимі-

рюваної величини. Якщо ж похибка відповідатиме десяткам малих поділок шкали, то розсіяння експериментальних даних буде великим і неможливо буде встановити характер залежності фізичної величини. Якщо ж похибка лежатиме всередині зображення точки, тоді всі випадкові відхилення згладяться на кривій і неможливо буде зробити висновок про точність вимірювань.

6. Для кожної із координатних осей масштаб вибирають незалежно, але ці масштаби мають бути такими, щоб графік не мав витягнутого вигляду відносно однієї з осей, а розміщувався майже під кутом 45 градусів до осей, інакше графік буде мало наочним.

7. Відлік значень фізичних величин не обов'язково починати від нуля. Краще почати відрахунок від числа, дещо меншого від початку досліджуваного інтервалу.

8. Наприкінці кожної координатної осі вказують одиниці вимірювання нанесених величин. Цифровий матеріал доцільно записувати за допомогою десяткового множника.

9. Експериментальні точки наносять на графік у вигляді кружечків, квадратиків, трикутничків, хрестиків, зірочок тощо. Не слід з'єднувати експериментальні точки прямими лініями. Пилкоподібний вигляд графіка не характеризує зміни фізичної величини $y = y(x)$ із зміною аргументу x . Через експериментальні точки проводять плавну криву, по обидва боки якої знаходиться однакова кількість точок, що не попадають на криву.

10. Якщо є потреба поряд із експериментальною кривою побудувати теоретичну криву залежності, то на теоретичній кривій вказують ледь помітні точки, по яких проводять плавну криву.

11. Щоб порівняти експериментальні дані з теоретичними, або коли різні експериментальні точки одержані з

різною точністю, на графіку біля експериментальних точок наносять “вуса”, короткі відрізки, що паралельні вісям координат. Довжина цих відрізків визначається похибкою експериментальних даних.

12. Графіки можуть демонструвати плавну залежність функції $y = y(x)$ із неперервною зміною аргументу x , або мати максимуми чи мінімуми. У ділянках максимумів і мінімумів слід збільшити кількість експериментальних точок. За наявності фазових переходів графіки мають різкі стрибки фізичних властивостей, наприклад об'єму, теплоємності тощо.

13. Коли за експериментальними даними одержано графічну залежність $y = y(x)$ у вигляді кривої лінії, то в деяких випадках спеціальним підбором функціональних шкал графік цієї функції може бути зведений до прямолінійного вигляду. Наприклад, графік кубічної параболи $y = x^3$ перетвориться в пряму, якщо на горизонтальній вісі замість x нанести x^3 .

14. Оскільки в природі кожна фізична величина залежить не лише від одної фізичної величини, а й від декількох, то задачу знаходження зв'язку між двома величинами можна розв'язати, припустивши, що впливом інших можна знехтувати, або в процесі проведення експерименту забезпечити умови, за яких ці інші величини будуть постійні.

15. Якщо досліджувана фізична величина є функцією двох аргументів (наприклад, $P = P(V, T)$ або $F(P, V, T) = 0$), тоді треба будувати об'ємний графік. Проекції тривимірної поверхні на двомірні площини при фіксації однієї змінної ($P - V$ при $T = \text{const}$, $P - T$ при $V = \text{const}$, $T - V$ при $P = \text{const}$) мають характерні лінії, форму яких можна досліджувати.

1.8. Метод найменших квадратів

Між фізичними величинами існують певні функціональні залежності. Експериментально досліджуючи ці залежності і застосовуючи методи аналізу експериментальних даних, можна встановити тип залежності, написати рівняння чи формулу з певними константами. Одним із таких методів є метод найменших квадратів (МНК). Історія розвитку цього методу пов'язана з іменами Гауса, Лежандра, Лапласа та ін. Розгляньмо суть цього методу.

Метод найменших квадратів є одним із способів дослідження лінійних залежностей (наприклад, $y = ax + b$). Лінійну залежність двох фізичних величин y і x можна визначити двома параметрами: кутовим коефіцієнтом a (тангенсом кута нахилу прямої на графіку) та вільним членом b (значення ординати при нульовому значенні абсциси). Метою методу є оцінка цих параметрів. Оцінити певне значення величини означає вказати найімовірніше значення цієї величини та межі, у яких знаходиться істинне значення цієї величини.

У випадку, якщо функціональна залежність, яку ми розглядаємо, не лінійна, можна елементарними математичними перетвореннями звести цю залежність до лінійної. Наведемо кілька прикладів.

1. Якщо $y = \frac{a}{x} + b$, то, ввівши нову змінну $z = \frac{1}{x}$, отримаємо лінійний зв'язок між y та z : $y = az + b$.

2. Якщо $y = a \cdot b^x$, то, прологарифмувавши обидві частини рівності, теж отримаємо лінійну залежність між x та $\ln y$: $\ln y = x \ln b + \ln a$.

Процес перетворення залежності в лінійну називають лінеаризацією.

Розглянемо випадок сумісних вимірювань, тобто таких, при яких одночасно, під час одного експерименту, можна визначати дві фізичні величини.

Припустимо, що ми провели i сумісних вимірювань двох фізичних величин x і y , що зв'язані лінійним рівнянням, застосувавши для цього два незалежних метода. Існує декілька способів дослідити певну лінійну залежність, тобто визначити кутовий коефіцієнт та вільний член. Один із способів полягає в побудові графіку $y = y(x)$, з якого визначають тангенс кута нахилу побудованої прямої ($tg\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x}$) та значення вільного члена – ординати точки перетину прямої з віссю y . Але отримані з експерименту дані мають певну похибку. Тому для зменшення впливу похибок експерименту на кінцевий результат використовують метод найменших квадратів.

Метод найменших квадратів – це такий метод оцінки значень кутового коефіцієнта та вільного члена в лінійній залежності, застосовуючи який можна вказати межі (з певною довірчою ймовірністю), в яких лежать істинні значення двох параметрів лінійної залежності.

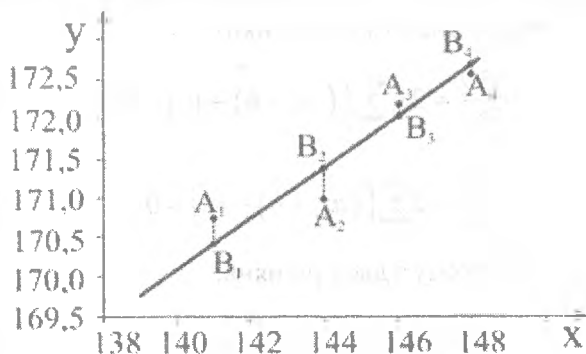
На рис. 1.6 зображено графік певної лінійної залежності $y = y(x)$. На ньому добре видно результати проведеного експерименту: експериментальні точки A_1, A_2, A_3, A_4 , побудований графік лінійної залежності та відхилення експериментальних точок від проведеної прямої (відрізки $A_i B_i$).

Розгляньмо метод найменших квадратів докладніше.

Нехай у ході вимірювань ми отримали i значень величини x та i відповідних значень величини y . Відтак ми отримали систему лінійних рівнянь вигляду:

$$y_i = ax_i + b, \quad (1.95)$$

де x_i та y_i – результати i -го вимірювання.

Рис. 1.6. Графік лінійної залежності $y = y(x)$

Надалі під час розгляду обмежуватимемось випадком, де можна вважати, що істинність усіх пар результатів досліджень є рівноймовірною (тобто точність усіх вимірів є майже однакова), випадкові похибки Δx та Δy розподілені за нормальним законом, а систематичною похибкою можна знехтувати.

Виходячи з теорії похибок, можна показати, що значення коефіцієнтів a та b будуть найточнішими, якщо сума квадратів різниць

$$\Delta y_i = (ax_i + b) - y_i \quad (1.96)$$

буде мінімальною, тобто

$$\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2 = Q_{\min}, \quad (1.97)$$

(у цьому випадку на рис. 1.6 $Q_i = A_i B_i$, тобто Q_i – похибка кожного експеримента).

Ця умова виконується, якщо прирівняти до нуля похідні цієї функції та розв'язати рівняння відносно коефіцієнтів a

та b (тобто здійснити пошук мінімуму функції за відомим способом з курсу вищої математики):

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = 2x_i \sum_{i=1}^n [(ax_i + b) - y_i] = 0, \quad (1.98)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n [(ax_i + b) - y_i] = 0. \quad (1.99)$$

Складемо систему з двох рівнянь:

$$x_i \sum_{i=1}^n [(ax_i + b) - y_i] = 0, \quad (1.100)$$

$$\sum_{i=1}^n [(ax_i + b) - y_i] = 0. \quad (1.101)$$

Ця система еквівалентна наступній:

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0, \quad (1.102)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i + nb - \sum_{i=1}^n y_i = 0. \quad (1.103)$$

Виразимо значення b з рівняння (1.103):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - \frac{a \sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (1.104)$$

Підставмо це значення в рівняння (1.102) та одержимо:

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i}{n} - \frac{a \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} - \sum_{i=1}^n y_i x_i = 0. \quad (1.105)$$

Із рівності (1.105) випливає, що

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (1.106)$$

а виразом для b є:

$$b = \bar{y} - a\bar{x}, \quad (1.107)$$

де \bar{x} та \bar{y} можна визначити із формул:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i. \quad (1.108)$$

Отже, ми одержали формули (1.106), (1.107), (1.108), за якими можна знайти найточніше значення кутового коефіцієнта та вільного члена для шуканої нами прямої.

Формули (1.106), (1.107), (1.108) часто призводять до громіздких обчислень, тому на практиці роблять так. Вводять певну заміну змінних:

$$x_i' = x_i - \bar{x}; \quad y_i' = y_i - \bar{y}, \quad (1.109)$$

яка відповідає перенесенню початку координат у точку з координатами \bar{x} , \bar{y} (певний центр тяжіння), через яку проходить шукана пряма. У нових змінних формула (1.106) матиме такий вигляд:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i' y_i'}{\sum_{i=1}^n (x_i')^2}. \quad (1.110)$$

Повертаючись до початкових координат, одержимо:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (1.111)$$

Отже, формули (1.107), (1.108), (1.111) дають змогу виконати оцінку a і b . Щодо похибок цієї оцінки, то з теорії впливають такі формули:

$$S_a = \frac{S_y}{S_x} \sqrt{\frac{|1-r^2|}{n-2}}, \quad (1.112)$$

де

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (1.113)$$

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (1.114)$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)S_x S_y}. \quad (1.115)$$

Інтервал, в якому з певною ймовірністю може знаходитися коефіцієнт a , можна записати у такому вигляді:

$$a = a \pm t_{\alpha, n-2} S_a, \quad (1.116)$$

де a можна визначити із формули (1.111); S_a – формули (1.112), $t_{\alpha, n-2}$ – коефіцієнт Стьюдента.

1.8.1. Алгоритм застосування методу найменших квадратів

1. Результати експерименту записують у таблицю:

№ п/п	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	y_i	$y_i - \bar{y}$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
1.							
2.							

2. Коефіцієнт a визначають за формулою:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (1.117)$$

$$\text{де } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i.$$

3. Коефіцієнт b визначають за формулою:

$$b = \bar{y} - a\bar{x}. \quad (1.118)$$

4. Задають довірчу ймовірність α та відповідний коефіцієнт Стюдента t_α .

5. Обчислюють півширину інтервалу для коефіцієнта за формулами:

$$\Delta a = t_{\alpha, n-2} \frac{S_y}{S_x} \sqrt{\frac{|1-r^2|}{n-2}}, \quad (1.119)$$

$$\text{де } S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad S_y = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2},$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)S_x S_y}$$

6. Результат записують у вигляді: $\langle a \rangle = a \pm \Delta a$.

7. Пряму $y = ax + b$ будують на графіку.

1.8.2. Приклад застосування методу найменших квадратів

У лабораторній роботі № 7 (Тема: “Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя методом капілярного віскозиметра”) потрібно визначити величину енергії активації для

води U та коефіцієнт A у формулі Френкеля $\eta = Ae^{\frac{U}{kT}}$. Це можна зробити, використовуючи метод найменших квадратів. Наведемо дані для обчислень.

Примітка. Подані далі дані одержали та проаналізували студенти НаУКМА А. Ковальчук та В. Хоменко.

№ п/п	T, K	τ_1, c	τ_2, c	τ_3, c	$\langle \tau \rangle, c$	$\rho, \frac{K^2}{M}$	$\eta \cdot 10^3 (Па \cdot c)$	$\Delta \eta \cdot 10^3 (Па \cdot c)$
1	293	61,2	60,3	61,6	61,0	998,23	9,7	0,3
2	298	56,9	56,4	57,2	56,8	997,07	9,0	0,2
3	301	53,6	53,3	52,5	53,1	996,26	8,4	0,2
4	304	50,1	49,9	50,1	50,0	995,37	7,9	0,1
5	307	48,2	47,6	48,0	47,9	994,40	7,6	0,1
6	310	45,1	44,4	46,0	45,2	993,35	7,1	0,3
7	313	42,3	42,2	42,1	42,2	992,20	6,7	0,0
8	316	39,8	40,3	40,6	40,2	991,00	6,3	0,1
9	319	38,2	38,6	38,4	38,4	989,80	6,0	0,2

Щоб вивести лінійну залежність коефіцієнта внутрішнього тертя від температури, зробимо математичні перетворення.

Температурна залежність коефіцієнта внутрішнього тертя описується формулою Френкеля:

$$\eta = Ae^{\frac{U}{kT}}, \quad (1.120)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя; A – коефіцієнт; U – енергія активації; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Запишемо цю залежність у вигляді лінійного рівняння. Для цього прологарифмуємо рівність (1.120):

$$\ln \eta = \ln A + \frac{U}{kT}. \quad (1.121)$$

Отже, ми одержали лінійну залежність між коефіцієнтом внутрішнього тертя та абсолютною температурою

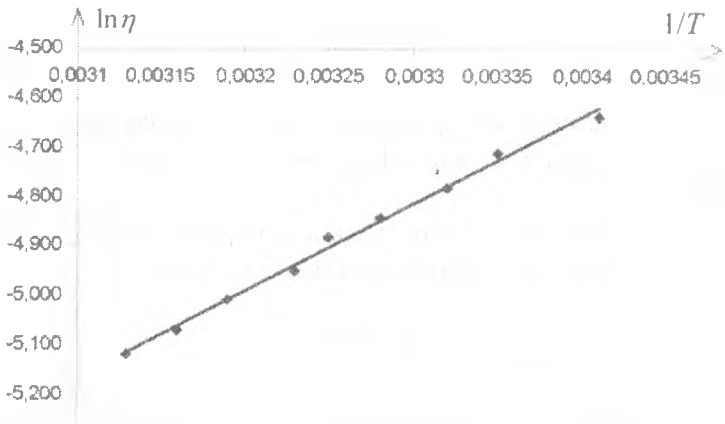
$\ln \eta \sim \frac{1}{T}$. У рівнянні (1.121) $\frac{U}{k}$ – це кутовий коефіцієнт прямої (тангенс кута нахилу), $\ln A$ – вільний член (значення ординати функції за нульового значення аргумента).

Для дослідження цієї залежності методом найменших квадратів складемо табл. 1.4.

Таблиця 1.4

T, K	$\frac{1}{T}, K^{-1}$	$\frac{1}{T_i} - \langle \frac{1}{T} \rangle$	$\left(\frac{1}{T_i} - \langle \frac{1}{T} \rangle \right)^2$ · 10 ⁻¹⁰	$\eta, Па \cdot с$	$\ln \eta$	$\ln \eta_i - \langle \ln \eta \rangle$	$\ln \eta_i - \langle \ln \eta \rangle^2$ · 10 ⁻¹
293	0,00341	0,00015	256	0,0097	-4,636	0,251	0,0630
298	0,00335	0,00009	81	0,0090	-4,711	0,176	0,0309
301	0,00332	0,00006	36	0,0084	-4,780	0,107	0,0115
304	0,00328	0,00002	4	0,0079	-4,841	0,046	0,0021
307	0,00325	-0,00001	1	0,0076	-4,880	0,007	0,0001
310	0,00323	-0,00003	9	0,0071	-4,948	-0,061	0,0037
313	0,00319	-0,00007	49	0,0067	-5,006	-0,119	0,0141
316	0,00316	-0,00010	100	0,0063	-5,067	-0,180	0,0324
319	0,00313	-0,00013	169	0,0060	-5,116	-0,229	0,0524

Нанесемо точки на графік $\ln \eta$ від $1/T$ (рис. 1.7) і проведемо пряму:

Рис. 1.7. Залежність $\ln \eta$ від $1/T$

Із одержаних даних оцінімо значення коефіцієнтів a , b за формулами (1.117) та (1.118):

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad a = 1780 \text{ K};$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}, \quad b = -10,7;$$

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad S_x = 9 \cdot 10^{-5};$$

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad S_y = 0,16;$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)S_x S_y}, \quad r = 1,03;$$

$$\Delta\alpha = t_{\alpha, n-2} \frac{S_y}{S_x} \sqrt{\frac{|1-r^2|}{n-2}}, \quad \Delta\alpha = 381 \text{ К.}$$

Запишімо остаточний результат у вигляді:

$$\langle \alpha \rangle = (1780 \pm 380) \text{ К.}$$

На цьому етапі треба зробити таке зауваження: із першого погляду здається, що методом найменших квадратів ми отримали значення $\text{tg}\alpha$, яке відрізняється від тангенса кута нахилу прямої на графіку. Але не варто забувати, що нахил прямої на графіку залежить від вибраного нами масштабу. Тому, значення ≈ 2000 не має здаватися дивним.

Тепер оцінимо значення енергії активації для води та значення коефіцієнта A . Із формули (1.121) випливає, що

$$\frac{U}{k} = \text{tg}\alpha = a, \quad \ln A = b.$$

Отже:

$$U = k \text{tg}\alpha = ka, \quad A = e^b \quad (1.122)$$

$$U = (2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad A = 2,4 \cdot 10^{-5}.$$

Отже, застосовуючи метод найменших квадратів, ми оцінили значення енергії активації для води U та значення коефіцієнта A у формулі Френкеля.

Примітка. У сучасних комп'ютерах серед стандартних програм є програми, що містять у собі метод найменших квадратів для обробки експериментальних даних.

1.9. Об'єднання результатів нерівноточних вимірювань фізичних величин

При вимірюваннях фізичної величини у декількома незалежними методами або різними експериментаторами у різних лабораторіях, зазвичай, одержують дещо різні значення цієї фізичної величини і з різними похибками вимірювання. Щоб одержати єдину найкращу оцінку фізичної величини, треба провести обробку всіх експериментальних результатів з урахуванням статистичної ваги кожного з цих результатів.

Позначимо середні значення фізичної величини y , виміряні, наприклад, у різних лабораторіях A, B, C, \dots , відповідно: $\langle y_A \rangle, \langle y_B \rangle, \langle y_C \rangle, \dots$. Із врахуванням довірчих інтервалів при певній довірчій імовірності ці результати можна подати у вигляді:

$$y_A = \langle y_A \rangle \pm \Delta y_A, \quad y_B = \langle y_B \rangle \pm \Delta y_B, \quad y_C = \langle y_C \rangle \pm \Delta y_C,$$

де $\Delta y_A \neq \Delta y_B \neq \Delta y_C$.

Виникає запитання, якому ж результату з числа N результатів слід надати перевагу або як об'єднати всі ці результати, щоб одержати один найкращий результат. Зрозуміло, що просто об'єднувати ці дані та одержувати середньоарифметичне значення

$$\langle y \rangle = \frac{\Delta y_A + \Delta y_B + \Delta y_C + \dots}{N}$$

не доцільно, оскільки при підсумовуванні треба надати перевагу точнішому результату, тобто приписати йому більшу статистичну вагу.

Статистичною вагою ω кожного результату називають величину, що обернена до квадрату стандартного відхилення для певного результату, а коли враховано і систематичні похибки – до квадрату довірчого інтервалу. У нашому

випадку статистичними вагами одержаних результатів є:

$$\omega_A = \frac{1}{(\Delta y_A)^2}, \quad \omega_B = \frac{1}{(\Delta y_B)^2}, \quad \omega_C = \frac{1}{(\Delta y_C)^2}$$

У теорії похибок на підставі застосування принципу максимальної правдоподібності в припущенні, що всі результати вимірів підлягають розподілу Гауса, одержують так зване *зважене середнє значення результатів вимірювання* $\langle y_{зв} \rangle$:

$$\langle y_{зв} \rangle = \frac{\langle y_A \rangle \omega_A + \langle y_B \rangle \omega_B + \langle y_C \rangle \omega_C + \dots}{\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots},$$

або в загальному вигляді для об'єднання N результатів можна записати:

$$\langle y_{зв} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i y_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i}, \quad \omega_i = \frac{1}{(\Delta y_i)^2}.$$

Одержимо тепер вираз для похибки зваженого результату $\Delta y_{зв}$. Оскільки $\langle y_{зв} \rangle$ є функцією середніх значень $\langle y_A \rangle$, $\langle y_B \rangle$, $\langle y_C \rangle$, ..., а саме $y_{зв} = f(\langle y_A \rangle, \langle y_B \rangle, \langle y_C \rangle, \dots)$, то:

$$\begin{aligned} \langle y_{зв} \rangle &= \\ &= \sqrt{\left(\frac{\partial y_{зв}}{\partial \langle y_A \rangle} \right)^2 (\Delta y_A)^2 + \left(\frac{\partial y_{зв}}{\partial \langle y_B \rangle} \right)^2 (\Delta y_B)^2 + \left(\frac{\partial y_{зв}}{\partial \langle y_C \rangle} \right)^2 (\Delta y_C)^2 + \dots = \\ &= \sqrt{\left(\frac{\omega_A}{\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots} \right)^2 \frac{1}{\omega_A} + \left(\frac{\omega_B}{\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots} \right)^2 \frac{1}{\omega_B} + \\ &= \sqrt{\left(\frac{\omega_C}{\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots} \right)^2 \frac{1}{\omega_C} + \dots} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sqrt{\frac{\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots}{(\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots)^2}} = \sqrt{\frac{1}{\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots}} = \\
 &= (\omega_A + \omega_B + \omega_C + \dots)^{-1/2}
 \end{aligned}$$

Отже, для загального випадку об'єднання N результатів для похибки зваженого результату одержуємо:

$$\Delta y_{зв} = \left(\sum_{i=1}^N \omega_i \right)^{-1/2}$$

Приклад. Три студенти у різний час на одній і тій же установці при $t = 20^\circ\text{C}$ виміряли коефіцієнт поверхневого натягу води та одержали такі результати:

$$\sigma_1 = (73 \pm 1) \text{ мН/с}, \quad \sigma_2 = (75 \pm 2) \text{ мН/с}, \quad \sigma_3 = (70 \pm 5) \text{ мН/с}.$$

Якою буде найкраща оцінка результату та його похибка, якщо об'єднати ці результати?

Запишемо похибки і статистичні ваги цих результатів:

$$\Delta\sigma_1 = 1 \text{ мН/с}, \quad \omega_1 = \frac{1}{(\Delta\sigma_1)^2} = 1 \text{ мН/с},$$

$$\Delta\sigma_2 = 2 \text{ мН/с}, \quad \omega_2 = \frac{1}{(\Delta\sigma_2)^2} = 0,25 \text{ мН/с},$$

$$\Delta\sigma_3 = 5 \text{ мН/с}, \quad \omega_3 = \frac{1}{(\Delta\sigma_3)^2} = 0,04 \text{ мН/с}.$$

Найкращий результат та його похибка матимуть значення:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{зв} &= \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i} = \frac{1 \cdot 73 + 0,25 \cdot 75 + 0,04 \cdot 70}{1 + 0,25 + 0,04} \text{ мН/с} = \\
 &= \frac{94,95}{1,29} \text{ мН/с} = 73,29 \text{ мН/с}
 \end{aligned}$$

$$\Delta\sigma_m = \left(\sum_{i=1}^N \omega_i \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}} = \frac{1}{\sqrt{1 + 0,25 + 0,04}} \text{ мН/с} =$$
$$= \frac{1}{1,14} \text{ мН/с} = 0,88 \text{ мН/с}$$

Відповідь: $\sigma = (73,3 \pm 0,9) \text{ мН/с}$.

Література

1. Зайдель А. Н. Погрешности измерений физических величин. – Ленинград: Наука, 1985. – 112 с.
2. Кучерук І. М., Дущенко В. П., Андріанов В. М. Обробка результатів фізичних вимірювань. – Київ: Вища школа, 1981. – 216 с.
3. Тюрин Н. И. Введение в метрологию. – Москва: Изд-во Стандартов, 1976. 304 с.
4. Сквайрс Дж. Практическая физика / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1972. – 247 с.
5. Свешников А. А. Основы теории ошибок. – Ленинград: Изд-во Ленинградского унив-та, 1972. – 121 с.
6. Худсон Д. Статистика для физиков. /Пер. с англ. – Москва: Мир, 1970. – 296 с.
7. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. – Москва: Мир, 1973. – 957 с.

Розділ 2

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Робота № 1.

Визначення відношення теплоємностей газу

$\gamma = C_p/C_V$ за методом Клемана–Дезорма

Мета роботи

Визначити відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі $\gamma = C_p/C_V$ для повітря методом, який запропонували Клеман і Дезорм.

Прилади та матеріали:

Балон ємністю 20 л; U-подібний відкритий водяний манометр; система сполучення з гумових трубок і кранів.

Теоретичні відомості та опис приладу.

Для нагрівання одного моля газу на один градус за різних умов (постійний тиск P або постійний об'єм V) витрачається неоднакова кількість теплоти. Тому для газу вводять поняття про дві теплоємності: молярну теплоємність при постійному тиску C_p та молярну теплоємність при постійному об'ємі C_V .

Молярна теплоємність при постійному тиску C_p (або при постійному об'ємі C_V) визначається тією кількістю теплоти, яка потрібна для нагрівання 1 моля газу на один градус ($C_p > C_V$).

Питома теплоємність при постійному тиску c_p (або при постійному об'ємі c_V) визначається тією кількістю теплоти, яка потрібна для нагрівання 1 грама газу на один градус ($c_p > c_V$).

Відношення теплоємностей газів (молярних $\gamma = C_p/C_v$ або питомих $\gamma = c_p/c_v$) відіграє дуже важливу роль, при описанні адіабатних процесів.

Адiabатний процес – це така зміна стану газу, яка відбувається без теплового обміну з оточуючим середовищем.

Метод Клемана-Дезорма для визначення відношення теплоємностей газів $\gamma = C_p/C_v$ ґрунтується на адіабатному розширенні газів (у цій роботі – повітря).

Основою приладу є великий скляний товстостінний балон 1 ємністю 20 л (рис. 2.1). Він сполучений гумовими трубками з відкритим U-подібним водяним манометром 2 і через кран 3 із “гумовою грушею” 4. Кран 5 сполучає балон із довколишнім повітрям.

Вихідний стан повітря в балоні 1. Крани 3 та 5 відкриті, а тому тиск і температура повітря маси m у балоні такі ж, як атмосферні – P_0, T_0 , а об’єм V_0 дорівнює об’єму балона. Рівні рідини в правому та лівому колінах манометра однакові.

Експериментальна частина цієї лабораторної роботи складається з чотирьох етапів.

1 етап. На початку у балоні 1 міститься повітря масою m при атмосферному тиску P_0 . При закритому крані 5 повітря із атмосфери нагнітають у балон через кран 3. При цьому маса повітря m у балоні, що займала до накачування певний об’єм V_0 , стискується до тиску P_1 і займає менший об’єм V_1 . Водночас при адіабатному стисненні маса повітря нагрівається. Різниця рівнів у манометрі зростає. Закінчуємо накачування, закриваємо кран 3.

У момент закриття крану 3 для маси повітря m встановились *параметри стану 1*:

$$P_1, V_1, T_1 \quad (P_1 > P_0, T_1 > T_0, V_1 < V_0)$$

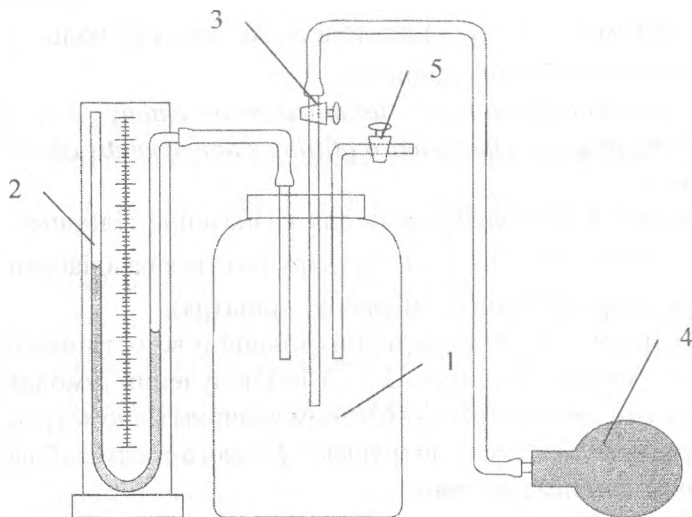


Рис. 2.1. Прилад Клемана і Дезорма для визначення відношення теплоємностей $\gamma = C_p / C_V$: 1 – скляний товстостінний балон; 2 – U-подібний водяний манометр; 3 – кран, через який нагнітають повітря у балон; 4 – гумова “груша”; 5 – кран для сполучення балону з атмосферою

II етап. Після закриття крану 3 закривають, чекають кілька хвилин, доки температура повітря в балоні зрівняється з кімнатною (T_0); при цьому об’єм маси газу m залишається незмінним (V_1), а тиск зменшується до значення P_2 ($P_2 < P_1$, але $P_2 > P_0$). Величину P_2 визначають за допомогою манометра. Позначимо остаточну різницю рівнів, що встановилась у манометрі, h_1 . Тоді $P_2 = P_0 + \rho g h_1$, (де ρ – густина манометричної рідини; g – прискорення вільного падіння).

Отже, для маси повітря m встановились *параметри стану II*:

$$P_2, T_2, V_2 \quad (P_2 = P_0 + \rho g h_1, T_2 = T_0, V_2 = V_1).$$

III етап. Відкриваємо на короткий час кран 5, щоб тиск у балоні зрівнявся з атмосферним $P_3 = P_0$ (рівні рідин у манометрі зрівнюються), тоді закриваємо кран 5. При відкритті крану 5, повітря у балоні адіабатично розширюється до об'єму V_3 (зважаючи на малий час розширення, помітного теплообміну між стінками балона і довколишнім повітрям не відбувається). Температура повітря в балоні зменшується до T_3 , тому що робота виконується самим повітрям і його внутрішня енергія зменшується.

У момент закриття крану 5 для маси повітря m *параметри стану III* мають значення:

$$P_3, T_3, V_3 \quad (P_3 = P_0, T_3 < T_0, V_3 > V_2).$$

IV етап. Після закриття крану 5, чекаємо, поки температура повітря в балоні зрівняється з кімнатною $T_4 = T_0$. Об'єм залишається незмінним ($V_4 = V_3$), тиск під час нагрівання повітря ізохорично збільшується до P_4 , відповідно змінюється різниця рівнів рідини в манометрі. Позначимо нову різницю рівнів у манометрі через h_2 , тоді $P_4 = P_0 + \rho g h_2$.

За 2–3 хвилини для маси повітря m встановлюються такі *параметри стану IV*:

$$P_4, T_4, V_4 \quad (P_4 = P_0 + \rho g h_2, T_4 = T_0, V_4 = V_3).$$

Перехід повітря зі стану II у стан III – адіабатний. Отже, за рівнянням Пуассона

$$P_3 V_3^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (1.1)$$

Температури повітря в станах II і IV однакові $T_2 = T_4 = T_0$, тому за законом Бойля–Маріотта маємо:

$$P_2 V_2 = P_4 V_4. \quad (2.2)$$

Прологарифмувавши рівняння (1.1) і (1.2) та розв'язавши їх відносно γ , одержимо:

$$\gamma = \frac{\lg P_2 - \lg P_3}{\lg P_2 - \lg P_4}. \quad (1.3)$$

Розклавши $\lg(P_0 + \rho g h_1)$ і $\lg(P_0 + \rho g h_2)$ у ряд Тейлора* й обмежившись двома першими членами, матимемо:

$$\lg P_2 = \lg(P_0 + \rho g h_1) = \lg P_0 + \frac{\rho g h_1}{P_0} + \dots,$$

$$\lg P_4 = \lg(P_0 + \rho g h_2) = \lg P_0 + \frac{\rho g h_2}{P_0} + \dots.$$

Підставивши ці результати в (1.3) і врахувавши, що $P_3 = P_0$, остаточно одержимо:

$$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2}. \quad (1.4)$$

Усі розглянуті процеси віднесено до маси повітря m , що була в балоні до початку досліду.

Порядок виконання роботи

1. Закрийте кран 5. Через відкритий кран 3 накачайте в балон повітря, щоб у манометрі була значна різниця рівнів рідини. Зачекайте деякий час, щоб нагріте при цьому адіабатичному стискуванні повітря охолело до температури дов-

*Формула Тейлора:

$$f(a+h) = f(a) + \frac{h}{1!} f'(a) + \frac{h^2}{2!} f''(a) + \dots$$

колишнього середовища, а різниця рівнів у манометрі не змінювалася з часом. Запишіть значення різниці рівнів рідини h_1 у манометрі.

2. Швидко відкрийте й закрийте кран 5. За 2–3 хвилини зніміть покази манометра, тобто запишіть значення різниці рівнів h_2 .

3. За формулою (1.4) обчисліть значення відношення молярних теплоємностей $\gamma = C_p/C_v$ для повітря і порівняйте з теоретично знайденим значенням $\gamma = (i + 2)/i$, (де i – кількість ступенів вільності), вважаючи повітря двоатомним газом.

4. Дослід повторіть не менше 10 разів за різних показів манометра (в поділках шкали). Одержані результати занесіть у таблицю:

Таблиця 2.1.

№	h_1 , под.	h_2 , под.	γ	$\langle \gamma \rangle$	$\Delta \gamma$

5. Обчисліть середнє значення величини γ , проаналізуйте похибки вимірювань, вважаючи умови досліду невідтворюваними, запишіть результат з довірчим інтервалом та довірчою ймовірністю.

6. У координатах P – V накресліть діаграму термодинамічних процесів, які відбуваються під час експерименту. Позначте на діаграмі стани 0, I, II, III, IV.

Контрольні запитання:

1. Наведіть приклади ізотермічного, ізобарного та адіабатного процесів у газах. Як вони реалізуються у цій роботі?

2. Чому $C_p > C_v$? Виведіть формулу Майєра $C_p = C_v + R$.
3. Чому манометр у роботі наповнюють водою, а не ртуттю?
4. Як впливає на результат досліду запізнення із закриттям крану S ?
5. Виведіть рівняння адіабатного процесу.
6. Чому дорівнюють теплоємності ідеального газу під час ізотермічного та адіабатного процесів?
7. Як залежить величина γ від кількості ступенів вільності молекул?
8. Виведіть робочу формулу (1.4) для визначення відношення теплоємностей у цій роботі.

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 35–37.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. С. 40–44, 59–63, 308–329.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 27–33.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 188–194.
5. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 68–71, 75–82.
6. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 132–140.
7. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П., Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 390–396.
8. Физический практикум. Механика и молекулярная физика. Под ред. Ивероновой В. И. – М.: Наука, 1967. С. 203–206.

*Робота № 2.***Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя та середньої довжини вільного пробігу молекул повітря***Мета роботи*

Визначити коефіцієнт внутрішнього тертя η та середню довжину вільного пробігу молекул повітря λ .

Прилади та матеріали:

установка для визначення коефіцієнта внутрішнього тертя та середньої довжини вільного пробігу молекул повітря, секундомір.

Теоретичні відомості

Для газів, як і для рідин, коефіцієнт внутрішнього тертя η для стаціонарної ламінарної течії у капілярі визначається за формулою Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P \tau}{8lV}, \quad (2.1)$$

де r – радіус капіляра; ΔP – різниця тисків на кінцях капіляра; l – довжина капіляра; V – об'єм газу (або рідини), який проходить за час τ через капіляр. (Вивід формули (2.1) див. у лабораторній роботі № 7).

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією газів коефіцієнт внутрішнього тертя η для газів пов'язаний із середньою довжиною вільного пробігу молекул λ формулою:

$$\eta = \frac{\rho \langle \lambda \rangle \langle v \rangle}{3}, \quad (2.2)$$

де $\langle v \rangle$ – середнє значення швидкостей теплового руху газових молекул; ρ – густина газу за певної температури T і тиску P .

Для ідеального газу густину можна обчислити:

$$\rho = \frac{\mu P}{RT}, \quad (2.3)$$

де μ – молярна маса газу; R – універсальна газова стала.

Середню арифметичну швидкість $\langle v \rangle$ можна визначити із закону Максвела про розподіл молекул за швидкостями:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \frac{dN(v)}{N} = \int_0^{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} v e^{-\left(\frac{v}{v_i}\right)^2} \left(\frac{v}{v_i}\right)^2 d\left(\frac{v}{v_i}\right), \quad (2.4)$$

де v_i – значення найімовірнішої швидкості молекул, яке дорівнює:

$$v_i = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (2.5)$$

тут k – стала Больцмана; m – маса молекули газу; T – абсолютна температура газу.

Із рівняння (2.4) випливає, що середня швидкість молекул $\langle v \rangle$ дорівнює:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (2.6)$$

або

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (2.7)$$

Підставивши в рівняння (2.2) співвідношення для ρ (2.3) та $\langle v \rangle$ (2.7), отримаємо формулу для середньої довжини вільного пробігу молекул газу $\langle \lambda \rangle$:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{3\eta}{\rho \langle v \rangle} = \frac{3\eta}{\frac{\mu P}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}} = 3 \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \frac{\eta}{P} \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 3 \sqrt{\frac{\pi RT}{8\mu}} \cdot \frac{\eta}{P}. \quad (2.8)$$

Опис установки

Схему установки, на якій виконується робота, зображено на рис. 2.2. Установка складається з капіляра 1 (у цій роботі його довжина $l = 150$ мм, радіус $r = 0,6$ мм), аспіратора з водою 2, манометра 3, трубки 4, крізь яку всмоктується повітря, осушувального фільтра 5 з CaCl_2 , мірної посудини (мензурки) 6 з поділками.

Коли з аспіратора витікає вода, то внаслідок зниження тиску в аспіраторі через трубку 4 засмоктується і проходить через капіляр 1 повітря. Різницю тисків ΔP на кінцях капіляра, що зумовлена внутрішнім тертям шарів повітря, вимірюють манометром ($\Delta P = \rho g \Delta h$, де ρ – густина води, а Δh – різниця рівнів води в манометрі). Об'єм повітря V , яке проходить за час τ через капіляр, дорівнює об'ємові води, що за цей же час τ витікає з аспіратора. Об'єм води вимірюють за допомогою мірної посудини 6.

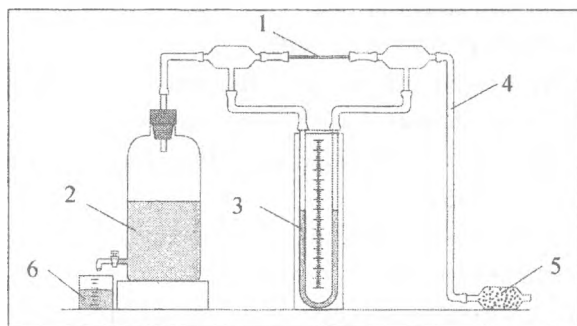


Рис. 2.2. Установка для визначення коефіцієнта внутрішнього тертя та середньої довжини вільного пробігу молекул повітря: 1 – капіляр (у цій роботі довжина капіляра $l = 150$ мм, радіус капіляра $r = 0,6$ мм); 2 – аспіратор із водою; 3 – манометр; 4 – трубка, крізь яку всмоктується повітря; 5 – осушувальний фільтр із CaCl_2 ; 6 – мірна посудина (мензурка)

Порядок виконання роботи

1. Відкрити кран аспіратора 2 та виміряти час τ витікання фіксованої кількості води ($V = 100$ мл) у мірну посудину. (Час треба починати вимірювати після встановлення стаціонарної течії повітря через капіляр, коли покази манометра $\Delta P = \rho g \Delta h$ перестають змінюватися. Об'єм води, що витекла до цього, не враховувати).

2. Дослід повторити 3–5 разів. Дані занести в таблицю.

3. Температуру і зовнішній тиск визначити за показами термометра та барометра.

4. За (2.1) та (2.8) обчислити коефіцієнт внутрішнього тертя η та середню довжину вільного пробігу молекул $\langle \lambda \rangle$.

5. Оцінити точність результатів вимірювань. Проаналізувати, вимір якої фізичної величини вносить максимальну похибку.

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння переносу для газів.

2. Дайте визначення коефіцієнта внутрішнього тертя η для газів. Якою формулою він визначається?

3. Як залежить коефіцієнт внутрішнього тертя газів η від тиску і температури?

4. Яка будова й принцип дії приладу для визначення коефіцієнта внутрішнього тертя η ?

5. Дайте визначення середньої довжини вільного пробігу λ молекул газу. Виведіть формулу для λ .

6. Як залежить середня довжина вільного пробігу λ молекул газу від тиску та температури?

7. Виведіть формулу Пуазейля для газів.

8. Зобразіть температурну залежність коефіцієнту внутрішнього тертя η для рідини і газу в ортобаричних умовах.

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Кієво-Могилянська академія”, 2007. – С. 160–179.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. С. 518–523.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 137–143.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 158–161, 288–297.
5. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П., Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 343–352.
6. Загальна фізика. Лабораторний практикум. За ред. Горбачука І. Т., – К.: Вища школа, 1992. – С. 224–226.
7. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 359–367.

Робота № 3.

Вимірювання відносної вологості повітря

Мета роботи

Виміряти відносну вологість повітря за допомогою психрометра.

Прилади та матеріали:

три психрометри МВ–4М, годинник, батист, нитки, піпетка, дистильована вода.

Теоретичні відомості та опис приладу

Вологість повітря зумовлюється наявністю в ньому водяної пари. Маса водяної пари в повітрі може змінюватись і за абсолютною величиною, і за ступенем насичення, що, відповідно, характеризується абсолютною та відносною вологостями.

Абсолютна вологість повітря кількісно дорівнює масі водяної пари в грамах, що міститься в 1 м^3 повітря.

Відносна вологість при певній температурі – це відношення абсолютної вологості до маси насиченої водяної пари в 1 м^3 при тій же температурі. Це відношення виражають у відсотках. Відносну вологість вимірюють психрометром.

Вологість також вимірюють за допомогою гігрометра. При цьому визначають точку роси. *Точкою роси* називають температуру, при якій наявна в повітрі водяна пара стає насиченою, тобто починає конденсуватися на охолодженій поверхні.

Робота психрометра ґрунтується на залежності різниці температур сухого та змоченого термометрів від вологості повітря. На рис. 2.3 зображено схему психрометра, який складається з двох однакових ртутних термометрів 1, закріплених у спеціальній оправі 2, та аспіраційної голівки 3. Оправа складається з трубки, яка роздвоюється донизу, та

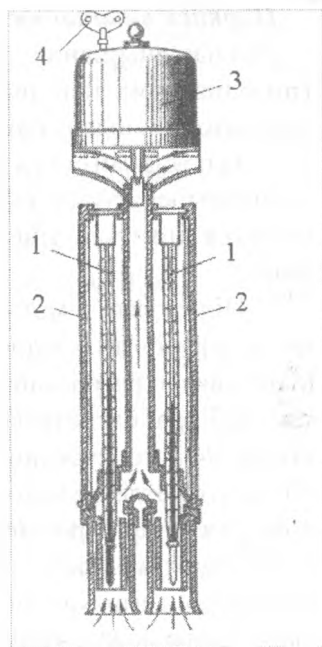


Рис. 2.3. Психрометр:
 1 – ртутні термометри;
 2 – оправа; 3 – аспіраційна
 голівка; 4 – ключ для заведення
 пружини вентилятора

захисних планок. До нижньої роздвоєної частини трубки за допомогою пластмасових трубок прикріплено два патрубкі, які є радіаційним захистом резервуарів термометрів. Верхній кінець трубки з'єднаний із аспіратором. Аспіраційна голівка складається із заводного механізму 4 та вентилятора, які закриті ковпаком.

Під час роботи вентилятора у прилад засмоктується повітря, яке обтікає резервуари термометрів, проходить по повітропровідній трубці до вентилятора і викидається назовні крізь прорізи у аспіраційній голівці.

Сухий термометр показує температуру повітря. Покази змоченого термометра будуть меншими за покази сухого термометра через охолодження, яке викликане випаровуванням води з поверхні батисту, що був намотаний на резервуар термометра перед початком роботи.

Порядок виконання роботи

Під час виконання лабораторної роботи використайте три однакових психрометри МВ–4М, які розміщені в лабораторії поблизу один до одного. Позначмо їх А, В, С.

1. За показами сухих термометрів визначте середнє значення температури в лабораторії. Для цього з кожного термометра зніміть по три покази із інтервалом часу три хвилини.

2. Підготуйте шматочки батисту для кожного психрометра: а) змочіть їх у дистильованій воді; б) щільно обгорніть навколо резервуару правого термометра в один шар, так щоб краї батисту заходили один за другий не більше ніж на 1/4 його довжини; в) батист зверху резервуару міцно обтягніть петлею з ниток; г) одягніть другу петлю на середину резервуару і, розправляючи батист, поступово стягніть її під резервуар і зав'яжіть; д) зайву тканину обріжте; е) для додаткового змочування використайте спеціальну піпетку, якою також можна забрати зайві краплі.

3. Заведіть майже до кінця пружини вентиляторів психрометрів та приведіть вентилятори в дію. За 4 хвилини після запуску вентиляторів зніміть покази сухих і змочених термометрів. Процедуру повторіть не менше трьох разів.

4. Розрахуйте відносну вологість повітря за формулою, що подано в інструкціях до психрометрів:

$$\varphi = \frac{E_M - AP\Delta t}{E_C} 100 \%, \quad (3.1)$$

де φ – значення відносної вологості повітря; E_M – пружність (тиск) насиченої водяної пари біля змоченого термометра, (мм рт. ст.); E_C – пружність (тиск) насиченої водяної пари біля сухого термометра, (мм рт. ст.); A – психрометричний коефіцієнт ($A = 6,620 \cdot 10^{-4} (C)^{-1}$); P – атмосферний

тиск повітря в лабораторії (мм рт. ст.); Δt – різниця між температурою сухого t_c та мокрого t_m термометрів ($\Delta t = (t_c - t_m)$).

5. Атмосферний тиск P виміряйте лабораторним барометром (покази в кПа) і переведіть його значення в мм рт. ст., користуючись довідником.

6. Значення E_c та E_m візьміть з табл. 3.2 (Додаток 1).

7. Дані для кожного з психрометрів А, В, С занесіть у табл. 3.1:

Таблиця 3.1.

№	$t_c, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$E_c, \text{мм рт. ст.}$	$E_m, \text{мм рт. ст.}$	$\varphi, \%$	$\bar{\varphi}, \%$

8. Для кожного психрометра розрахуйте середнє значення $\bar{\varphi}$ та проаналізуйте похибки. Запишіть результати у вигляді:

$$\varphi_A = \bar{\varphi}_A \pm \Delta\varphi_A, \quad \varphi_B = \bar{\varphi}_B \pm \Delta\varphi_B, \quad \varphi_C = \bar{\varphi}_C \pm \Delta\varphi_C.$$

9. Відносну вологість повітря φ для кожного з психрометрів визначте, користуючись також табл. 3.3. Для цього з попередніх даних візьміть середні значення t_c та Δt для кожного з психрометрів. Порівняйте результати, одержані двома застосованими методами.

10. Оскільки кожен із психрометрів має свою систематичну похибку, для зведення цих систематичних похибок до випадкових знайдіть середнє зважене значення φ_{zn} та похибку $\Delta\varphi$ за методом, який описано у Додатку 2. Запишіть остаточний результат для відносної вологості повітря у вигляді:

$$\varphi = \bar{\varphi}_{zn} \pm \Delta\varphi.$$

Контрольні запитання

1. Зобразіть діаграму стану речовини, вкажіть ділянки існування агрегатних станів та фазових переходів.

2. Сформулюйте характерні особливості фазових переходів I-го роду.

3. Які ви знаєте методи визначення відносної вологості повітря?

4. У чому полягає метод оцінки результату з використанням середнього зваженого?

5. Коли в посудину, закриту корком, накачувати повітря, то корок з неї вилетить. Чому в посудині в цей час утворюється туман? Який при цьому відбувається процес? За рахунок чого повітря виконує роботу?

Додаток 1**Таблиця 3.2.**

Температурна залежність пружності насиченої водяної пари E

$t, ^\circ\text{C}$	$E, \text{мм.рт.ст}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E, \text{мм.рт.ст}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E, \text{мм.рт.ст}$
10	9,21	16	13,63	21	18,65
11	9,84	17	14,53	22	19,83
12	10,52	18	15,48	23	21,07
13	11,23	19	16,48	24	22,38
14	11,99	20	17,54	25	23,76
15	12,79				

Примітка. Якщо виміряні значення температур t та Δt виражаються не цілими значеннями, тоді слід провести інтерполяцію.

Метод інтерполяції полягає в тому, що за таблицею, яка містить деякі числові значення, можна знайти проміжні

результати, яких немає безпосередньо в таблиці. Найпростішою є лінійна інтерполяція, при якій приріст функції є пропорційним приросту аргументу.

У цій лабораторній роботі, щоб визначити величину тиску насиченої водяної пари біля змоченого чи сухого термометра за будь-якої температури, використовуємо формулу:

$$E_x = E_1 + \frac{E_2 - E_1}{t_2 - t_1} (t_x - t_1),$$

де E_x – шукана величина тиску насиченої пари; E_2 та E_1 – межі, між якими знаходиться величина E_x ; t_2 та t_1 – межі, в яких знаходиться величина t_x ; t_x – величина температури, що одержана в досліді.

Таблиця 3.3.

Психрометрична таблиця відносної вологості повітря φ

T_c	Різниця показів сухого та змоченого термометрів $\Delta t, ^\circ\text{C}$										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	100	81	63	45	28	11					
2	100	84	68	51	35	20					
4	100	85	70	56	42	28	14				
6	100	86	73	60	47	35	23	10			
8	100	87	75	63	51	40	28	18	7		
10	100	88	76	65	54	44	34	24	14	4	
12	100	89	78	68	57	48	38	29	20	11	
14	100	90	79	70	60	51	42	33	25	17	9
16	100	90	81	71	62	54	45	37	30	22	15
18	100	91	82	73	64	56	48	41	34	26	20
20	100	91	83	74	66	59	51	44	37	30	24
22	100	92	83	76	68	61	54	47	40	34	28
24	100	92	84	77	69	62	56	49	43	37	31
26	100	92	85	78	71	64	58	50	45	40	34
28	100	93	85	78	72	65	59	53	48	42	37
30	100	93	86	79	73	67	61	55	50	44	39

Додаток 2**Обчислення середнього зваженого значення $\bar{\varphi}_{\text{зн}}$**

У цій лабораторній роботі відносну вологість φ вимірюють незалежно різними психрометрами А, В, С. У підсумку експеримента отримуємо три результати:

$$\varphi_A = \bar{\varphi}_A \pm \Delta\varphi_A, \quad \varphi_B = \bar{\varphi}_B \pm \Delta\varphi_B, \quad \varphi_C = \bar{\varphi}_C \pm \Delta\varphi_C.$$

У загальному випадку $\Delta\varphi_A \neq \Delta\varphi_B \neq \Delta\varphi_C$. Об'єднаймо ці результати, щоб отримати єдину найкращу оцінку φ .

За теорією похибок найкращою оцінкою результату для нашого випадку має бути середнє зважене значення відносної вологості $\bar{\varphi}_{\text{зн}}$:

$$\bar{\varphi}_{\text{зн}} = \frac{\bar{\varphi}_A \omega_A + \bar{\varphi}_B \omega_B + \bar{\varphi}_C \omega_C}{\omega_A + \omega_B + \omega_C},$$

де $\omega_A, \omega_B, \omega_C$ – статистичні ваги результатів вимірів кожним із психрометрів А, В, С, що відповідно дорівнюють:

$$\omega_A = \frac{1}{(\Delta\varphi_A)^2}, \quad \omega_B = \frac{1}{(\Delta\varphi_B)^2}, \quad \omega_C = \frac{1}{(\Delta\varphi_C)^2}.$$

Виведемо співвідношення для похибки $\Delta\varphi$ найкращого результату.

Оскільки

$$\bar{\varphi}_{\text{зн}} = f(\bar{\varphi}_A, \bar{\varphi}_B, \bar{\varphi}_C),$$

то:

$$\Delta\varphi = \sqrt{\left(\frac{\partial\varphi_{\text{зн}}}{\partial\varphi_A}\right)^2 (\Delta\varphi_A)^2 + \left(\frac{\partial\varphi_{\text{зн}}}{\partial\varphi_B}\right)^2 (\Delta\varphi_B)^2 + \left(\frac{\partial\varphi_{\text{зн}}}{\partial\varphi_C}\right)^2 (\Delta\varphi_C)^2} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sqrt{\left(\frac{\omega_A}{\omega_A + \omega_B + \omega_C}\right)^2 \frac{1}{\omega_A} + \left(\frac{\omega_B}{\omega_A + \omega_B + \omega_C}\right)^2 \frac{1}{\omega_B} +} \\
 &\quad \sqrt{+ \left(\frac{\omega_C}{\omega_A + \omega_B + \omega_C}\right)^2 \frac{1}{\omega_C}} = \\
 &= \sqrt{\frac{\omega_A + \omega_B + \omega_C}{(\omega_A + \omega_B + \omega_C)^2}} = \sqrt{\frac{1}{\omega_A + \omega_B + \omega_C}} = (\omega_A + \omega_B + \omega_C)^{-1/2}
 \end{aligned}$$

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 305–312.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 434–452.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 185–190.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 407–418.
5. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 505–514.
6. Загальна фізика. Лабораторний практикум. За ред. Горбачука І. Т. – К.: Вища школа, 1992. – С. 220–224.
7. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 470–482.
8. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 228–237.
9. Физический практикум. Руководство к практическим занятиям по физике. Под ред. Ивероновой В. И. – М.: Наука, 1967. – С. 277–284.

*Робота № 4***Визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин методом відриву краплі***Мета роботи*

Визначити коефіцієнт поверхневого натягу рідин абсолютним та відносним методами.

Прилади та матеріали:

мілібюретки з поділками, штативи, вимірювальний мікроскоп, еталонна рідина (дистильована вода), досліджувані рідини (гліцерин, водні розчини спирту різної концентрації).

Теоретичні відомості

Вільна поверхня тіл на межі фаз є причиною особливого типу явищ – так званих поверхневих явищ.

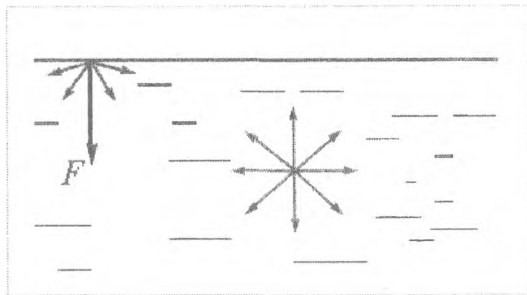


Рис. 2.4. На молекулу, що знаходиться на поверхні рідини, діє сила, направлена всередину рідини перпендикулярно до її поверхні

Молекули поверхневого шару рідини перебувають в інших умовах порівняно з молекулами всередині рідини.

Кожна з внутрішніх молекул оточена з усіх боків іншими молекулами й однаково притягується в усіх напрямках (результуюча сила дорівнює нулеві) (рис. 2.4). Молекули, що розміщені поблизу поверхні, притягуються сусідніми молекулами, які знаходяться збоку і всередині рідини, але не мають урівноважуючого притягання з боку молекул, що знаходяться в газовій фазі. В результаті на поверхневу молекулу діє результуюча сила, спрямована всередину рідини.

Для збільшення поверхні рідини треба виконати роботу, яка затрачується на виведення молекул із глибини на поверхню. Очевидно, для зміни площі поверхні рідини на величину ΔS потрібно виконати роботу, що дорівнює

$$\Delta A = an \cdot \Delta S ,$$

де a – робота, що потрібна для виводу однієї молекули на поверхню; n – кількість молекул у 1 см^2 поверхневого шару. Коефіцієнт $an = \sigma$ є основною величиною, яка характеризує властивості поверхні рідини і називається коефіцієнтом поверхневого натягу. Отже:

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S} . \quad (4.1)$$

Коефіцієнт поверхневого натягу σ чисельно дорівнює роботі, яку треба виконати, щоб збільшити поверхню рідини на одиницю площі.

У системі СІ коефіцієнт поверхневого натягу σ має розмірність Дж/м².

Величина σ залежить від природи рідини і від умов, в яких перебуває рідина, зокрема від температури.

Отже, особливість поверхневого шару рідини в тому, що його поверхня S має надмірну порівняно з рештою маси рідини потенціальну енергію.

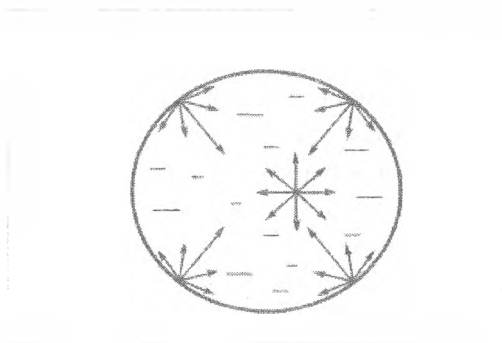


Рис. 2.5. Рідина під дією лише внутрішніх сил набуває форму кулі

Відомо, що всяка система, яка перебуває в стані рівноваги, характеризується мінімальною енергією. А це означає, що у стані стійкої рівноваги рідина мусить мати мінімально можливу площу поверхні. Як відомо, при незмінному об'ємі площа тіла буде найменшою у випадку кулеподібної форми. Тому рідина, на яку не діють зовнішні сили, має набувати форму кулі (рис. 2.5).

Це в свою чергу означає, що мають існувати сили, які перешкоджають збільшенню поверхні рідини. Тому часто користуються так званим “силовим” означенням поверхневого натягу. Фізичний зміст “силового” означення полягає в тому, що коли поверхня обмежена лінією, контуром або периметром змочування, то поверхневий натяг можна подати як відношення сили, що прикладена перпендикулярно до контура, до довжини цього контура (сила діє в площині, дотичній до поверхні рідини і направлена у бік зменшення поверхні рідини).

Отже, сили поверхневого натягу мають зумовлювати тенденцію рідини зменшувати свою поверхню. Проте, не слід забувати, що першопричиною виникнення сил по-

верхнього натягу є сили, що діють на молекули поверхневого шару, спрямовані в середину рідини.

Розгляньмо докладніше “силовий” підхід до опису поверхневих явищ. Його найчастіше використовують для пояснення дослідів з тонкими плівками рідини. Уявімо дротяний каркас з однією (нижньою) рухливою перетинкою, довжина якої l . Якщо опустити цей каркас у мильний розчин, на ньому утвориться мильна плівка, яка намагаючись скоротитись, потягне нижню рухому перетинку догори.

Коли сили поверхневого натягу і сила тяжіння перетинки зрівняються, настане рівновага і рух перетинки припиниться.

Робота, яку затрачено проти сил поверхневого натягу під час переміщення рухомої перетинки на величину Δh , дорівнює:

$$\Delta A = F \cdot \Delta h . \quad (4.2)$$

З іншого боку,

$$\Delta A = \sigma \cdot \Delta S = \sigma \cdot 2l \cdot \Delta h , \quad (4.3)$$

де $\Delta S = 2l \cdot \Delta h$ – зміна поверхні плівки з обох боків.

Порівнюючи формули (4.2) і (4.3), одержимо:

$$F = 2\sigma l ,$$

звідки

$$\sigma = \frac{F}{2l} = \frac{F/2}{l} , \quad (4.4)$$

де $F/2$ – сила, що діє з одного боку плівки.

Отже, коефіцієнт поверхневого натягу чисельно дорівнює силі, що діє на одиницю довжини лінії, яка є межею поверхні рідини, і направлена по дотичній до поверхні рідини, перпендикулярно до її межі.

У системі СІ коефіцієнт поверхневого натягу вимірюється в Н/м.

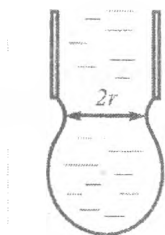


Рис. 2.6. Виникнення шийки перед відривом краплі

На практиці одним із поширених методів вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу є метод відриву крапель. За порівняно невеликої швидкості витікання рідини з вузької трубки утворюються краплі майже сферичної форми. Перед відривом краплі виникає шийка, по якій і відбувається розрив поверхні рідини (рис. 2.6)

Нехай діаметр шийки в момент відриву краплі дорівнює $2r$, а вага краплі, що відривається, дорівнює P . Тоді справедлива рівність

$$2\pi r\sigma = P \text{ або } P = \pi d\zeta,$$

звідси

$$\sigma = \frac{P}{\pi d}. \quad (4.5)$$

Абсолютний спосіб вимірювання поверхневого натягу рідини полягає у заміні вимірювання ваги краплі P на вимірювання її об'єму $v = V/n$, де n – кількість крапель рідини, що витікають з бюретки, а V – об'єм n крапель, виміряний по шкалі бюретки. Враховуючи те, що вага однієї краплі при відомій густині рідини ρ дорівнює

$$P = \frac{\rho g V}{n},$$

формулі (4.5) можна надати вигляду:

$$\sigma = \frac{\rho g V}{\pi d n}. \quad (4.6)$$

Відносний спосіб полягає у порівнянні коефіцієнтів поверхневого натягу досліджуваної рідини σ та еталонної рідини σ_0 . Записавши формулу (4.6) для еталонної та досліджуваної рідини та взявши відношення σ/σ_0 , отримаємо:

$$\sigma = A \frac{\rho V}{d} \sigma_0, \quad (4.7)$$

де $A = \frac{d_0}{\rho_0 V_0}$, якщо $n = n_0$. Тут, для еталонної рідини: d_0 – діаметр шийки краплі; ρ_0 , V_0 , n_0 – густина, об'єм та кількість крапель; d , ρ , V , n – те ж саме для досліджуваної рідини. За еталонну рідину рекомендовано брати дистильовану воду.

Опис приладу

Прилад (рис. 2.7) складається зі штатива 1, на якому закріплені бюретка 2 з краном 3. На бюретці нанесено мірні поділки 4. На іншому штативі, що знаходиться поруч, закріплений мікроскоп 5 з ручками 6, які дають змогу регулювати різкість зображення перетяжки краплі. Рідину, яка витікає з бюретки, збирають у посудину 7.

Для кожної досліджуваної рідини використовують окрему бюретку.

Порядок виконання роботи

1. Застосуйте абсолютний метод визначення коефіцієнта поверхневого натягу σ для води

1. У чисту бюретку 2 налийте дистильовану воду до верхньої поділки шкали 4.

2. Наведіть мікроскоп 5 на зображення кінчика піпетки бюретки 2.

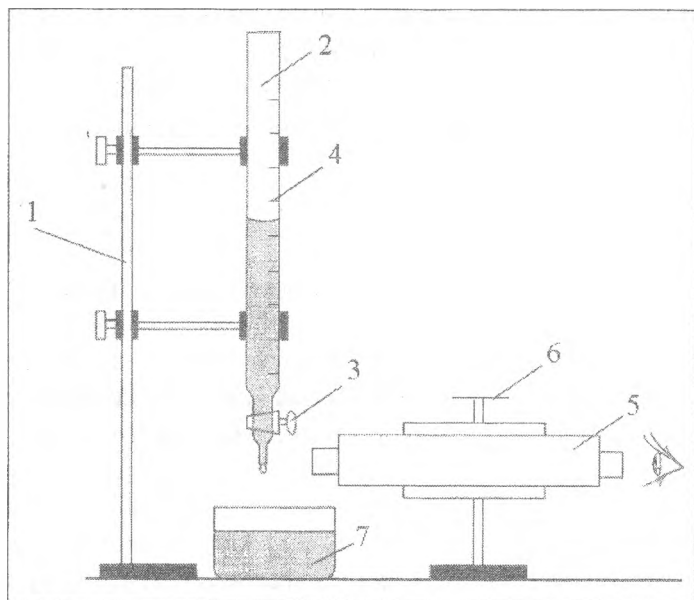


Рис. 2.7. Прилад для визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідини: 1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – кран; 4 – мірні поділки; 5 – мікроскоп МИР-12; 6 – ручки, які дають змогу регулювати різкість зображення перетяжки краплі; 7 – посудина для збирання крапель рідини

3. Відрегулюйте за допомогою крана 3 швидкість витікання води так, щоб Вам було зручно спостерігати перетяжку краплі.

4. Ще раз відрегулюйте мікроскоп 5 так, щоб отримати чітке зображення перетяжки краплі, і виміряйте її діаметр, використовуючи шкалу мікроскопа, ціна поділки якої становить 0,05 мм. Повторіть вимірювання та одержіть середнє значення $\langle d \rangle$.

5. Відрахувавши майже 100 крапель, визначте їхній об'єм V по шкалі 4.

6. Повторіть дослід тричі, знайдіть середнє значення $\langle V \rangle$.
7. Розрахуйте коефіцієнт поверхневого натягу води σ за формулою (4.6), підставивши у формулу середні значення для густини та об'єму.
8. Оцініть похибки вимірювань величин d та V . Розрахуйте похибку для коефіцієнту поверхневого натягу σ . Запишіть значення σ з довірчим інтервалом.
9. Порівняйте одержане значення σ для води при кімнатній температурі з табличним значенням.

II. Застосуйте відносний метод визначення σ для гліцерину і розчинів

1. Взнявши іншу чисту бюретку 2, налейте в неї досліджувану рідину (гліцерин) і, проробивши ті ж самі дії, що й в абсолютному методі визначення, знайдіть відносним методом коефіцієнт поверхневого натягу гліцерину, використовуючи формулу (4.7) та табличне значення коефіцієнта σ_0 для дистильованої води при температурі досліджу.
2. Проробіть подібні виміри з розчинами спирту.
3. Зобразіть результати у вигляді графіка $\sigma = \sigma(C\%)$.

III. Проаналізуйте похибки експерименту

Примітка: густину води та розчинів спирту виміряйте методом пікнометра (див. лабораторну роботу № 12).

Контрольні запитання

1. Чим зумовлені явища поверхневого натягу? Що таке коефіцієнт поверхневого натягу? В яких одиницях він вимірюється?
2. Чому за відсутності зовнішніх сил крапля рідини набуває форму кулі?

3. На що витрачається робота зі збільшенням поверхні рідини?

4. Як зміняться сили поверхневого натягу зі зміною (підвищенні чи зниженні): а) температури, б) зовнішнього тиску?

5. Які існують методи вимірювання поверхневого натягу рідин та в чому вони полягають?

6. Чим зумовлена похибка цього експерименту?

7. Виведіть робочу формулу для цієї задачі.

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 279–288.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 465–478.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 226–229.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 392–397.
5. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 468–474.
6. Загальна фізика. Лабораторний практикум. За ред. Горбачука І. Т. – К.: Вища школа, 1992. – С. 226–229.
7. Сивухин Д. В. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 438–451.
8. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 262–268.

*Робота № 5***Визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин капілярним методом***Мета роботи*

Визначити коефіцієнт поверхневого натягу води, спирту та кількох розчинів спирту (відомої та невідомої концентрації) у воді.

Прилади та обладнання:

капіляр, з'єднаний за допомогою гумової трубки з U-подібним манометром і шприцом, набір капілярних трубок, досліджувані рідини (вода, спирт, розчини спирт-вода різних концентрацій, зокрема, двох невідомих)

Теоретичні відомості

Якщо капіляр занурити в рідину, рідина підніметься або опуститься в капілярі на деяку висоту над рівнем рідини в посудині. Це так зване капілярне явище пояснюється явищем змочування. У капілярних трубках внаслідок взаємодії молекул рідини з молекулами речовини капіляру поверхня рідини викривлюється. Тиск у рідині залежить від форми її поверхні.

Залежність тиску від кривизни поверхні рідини можна описати формулою Лапласа:

$$P = P_0 \pm \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (5.1)$$

де P – тиск під викривленою поверхнею; P_0 – тиск під пласкою поверхнею; σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідини; R_1 та R_2 – головні радіуси кривизни поверхні рідини у капілярі.

У циліндричній капілярній трубці круглого перерізу поверхня рідини має сферичну форму, тобто $R_1 = R_2 = R$. У цьому випадку формула Лапласа має вигляд:

$$P = P_0 \pm \frac{2\sigma}{R}. \quad (5.2)$$

Знак “+” має місце при опуклій поверхні рідини, знак “-” – при увігнутій. Отже, для рідин, що змочують поверхню трубки, тиск під увігнутих меніском у капілярній трубці буде меншим, ніж під пласкою поверхнею рідини в широкій посудині на величину $2\sigma/R$, а для рідин, що не змочують поверхню трубки, навпаки – тиск буде більшим на таку ж величину.

Цим і можна пояснити, що рідина в капілярних трубках при змочуванні піднімається, а при незмочуванні – опускається.

Очевидно, що при встановленні рівноважного положення меніска в капілярі справджується рівність:

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho g h, \quad (5.3)$$

де ρ – густина досліджуваної рідини; g – прискорення сили земного тяжіння; h – висота підняття рідини в капілярній трубці відносно рівня рідини в широкій посудині; R – радіус сферичної поверхні рідини в капілярі.

При повному змочуванні стінок капіляра рідиною радіус сферичної поверхні R дорівнює радіусу капіляра.

Якщо якимось чином збільшити зовнішній тиск над поверхнею змочувальної рідини в капілярі, можна досягти того, що рівні рідини у широкій посудині і в капілярі зрівняються. Нехай для цього зовнішній тиск потрібно збільшити на величину ΔP . Тоді виконуватиметься рівність:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}.$$

Вимірявши цей додатковий тиск ΔP , можна визначити коефіцієнт поверхневого натягу σ досліджуваної рідини за формулою:

$$\sigma = \frac{R}{2} \Delta P. \quad (5.4)$$

Опис приладу

Установку для вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу зображено на рис. 2.8. Вона складається з капіляра 1, який з'єднаний з манометром 2 і з шприцом 3 через розподільник тиску 4, що має кран 5, призначений для з'єднання системи з атмосферою. За допомогою шприца 3 можна змінювати тиск у системі.

Надлишковий, порівняно з атмосферним, тиск ΔP вимірюють за різницею рівнів рідини в манометрі Δh

$$\Delta P = \rho_M g \Delta h. \quad (5.5)$$

де ρ_M – густина рідини в манометрі.

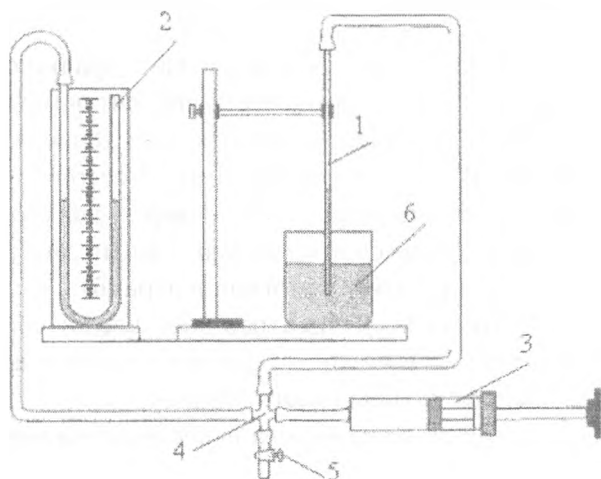


Рис. 2.8. Прилад для визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин капілярним методом: 1 – капіляр; 2 – манометр; 3 – шприц; 4 – розподільник тиску; 5 – кран, який дає змогу з'єднати систему з атмосферою, 6 – посудина з досліджуваною рідиною

Підставивши (5.5) в (5.4), одержимо вираз для поверхневого натягу досліджуваної рідини:

$$\sigma = \frac{R}{2} \rho_M g \Delta h. \quad (5.6)$$

Порядок виконання роботи

1. Виміряйте за допомогою мікроскопа МИР-12 радіус R капіляра.

2. Досліджувану рідину (воду) залийте у посудину 6 і опустіть у неї капіляр з відкритим краном 5.

3. Рідина в капілярі підніметься на деяку висоту. Закрийте кран 5 і, повільно пересуваючи поршень шприца, збільшуйте тиск у системі, доки рівень рідини в капілярі не опуститься до рівня рідини в посудині.

4. Запишіть покази манометра Δh , повторивши дослід 3–5 разів.

5. Проведіть ті ж самі досліди для капіляра іншого діаметра. За формулою (5.6) визначте коефіцієнт поверхневого натягу досліджуваної рідини (води), користуючись даними, отриманими для двох капілярів різних діаметрів.

6. Такі ж виміри та розрахунки проведіть для спирту, кількох водних розчинів спирту (відомої концентрації) та водних розчинів спирту (невідомої концентрації).

7. Побудуйте графік концентраційної залежності поверхневого натягу системи спирт-вода та визначте за цим графіком концентрацію невідомого розчину.

8. Оцініть похибки вимірювань коефіцієнта поверхневого натягу σ .

Контрольні запитання

1. Які явища спостерігаються на межі рідини та твердого тіла?
2. Якою фізичною величиною характеризується змочування?
3. Від чого залежить тиск, який створює викривлена поверхня?
4. Якою умовою визначається висота підняття рідини в капілярі?
5. Виведіть робочу формулу для вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу капілярним методом.
6. Що називається крайовим кутом? Яка його величина для повністю змочуваних поверхонь, для незмочуваних поверхонь?
7. Чому дорівнює коефіцієнт поверхневого натягу при критичній температурі?

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 312–320.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 465–478.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 226–229.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 392–397.
5. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П., Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 468–474, 499–505.
6. Загальна фізика. Лабораторний практикум. За ред. Горбачука І. Т. – К.: Вища школа, 1992. – С. 229.
7. Савельєв И. В. Курс общей физики. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1986. – С. 414–429.
8. Дущенко В. П., Кучерук І. М., Загальна фізика. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Вища школа, 1987. – С. 373–376.
9. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 262–268.

*Робота № 6.***Визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідини методом Стокса***Мета роботи*

Експериментально визначити коефіцієнт внутрішнього тертя рідини за швидкістю рівномірного падіння кульки у досліджуваній рідині.

Прилади та матеріали:

скляний циліндр із досліджуваною рідиною (гліцерин), кульки, секундомір, масштабна лінійка.

Теоретичні відомості

Якщо під час руху рідини її шари мають різну швидкість, то між шарами існують сили тертя. Виникнення цих сил можна пояснити тим, що шари обмінюються молекулами. Молекули із шару, що має більшу швидкість, потрапляючи в повільніший шар, передають йому деяку кількість руху, завдяки чому повільніший шар пришвидшується. Молекули з повільнішого шару одержують у швидкому шарі деяку кількість руху, що приводить до гальмування швидшого шару.

Розгляньмо рух двох горизонтальних шарів рідини в напрямку x із різними швидкостями. Дослід показує, що під час усталеного руху сила внутрішнього тертя (в'язкість), що діє між двома шарами, пропорційна до площі їх співдотику S і градієнтові швидкості dv/dz , тобто:

$$F = \eta \frac{dv}{dz} S \quad (6.1)$$

де η – коефіцієнт пропорційності, який характеризує властивості рідини і його називають *коефіцієнтом внутрішнього тертя* або *коефіцієнтом динамічної в'язкості*.

Коефіцієнт динамічної в'язкості η чисельно дорівнює силі внутрішнього тертя, що виникає на одиниці поверхні співдотику двох шарів, які рухаються один відносно другого, при градієнті швидкості, що дорівнює одиниці.

Одиницею динамічної в'язкості є паскаль-секунда.

$$1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 1 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 1 \text{ кг}/(\text{м}\cdot\text{с}).$$

Величину φ , обернену до в'язкості η , називають *текучістю*.

Поряд з динамічною в'язкістю використовується також кінематична в'язкість ν , що визначається як динамічна в'язкість, віднесена до густини:

$$\nu = \eta / \rho.$$

Одиницею кінематичної в'язкості є $1 \text{ м}^2/\text{с}$.

Метод Стокса. У цій роботі експериментально визначають динамічний коефіцієнт внутрішнього тертя рідини η за швидкістю ν рівномірного падіння кульки в рідині.

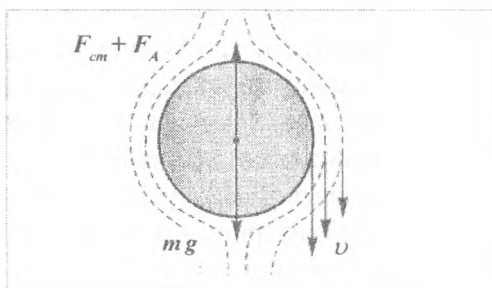


Рис. 2.9. Рух кульки в рідині

Під час руху в рідині на кульку діє сила опору, зумовлена в'язкістю рідини (рис. 2.9). Наявне не тертя кульки об рідину, а тертя окремих шарів рідини: кулька вкривається тонким шаром рідини, що рухається зі швидкістю кульки; наступні, віддаленіші від кульки шари рідини рухатимуться

повільніше. Стокс теоретично показав, що під час падіння кульки в необмеженій рідині без завихрень, силу тертя, що діє на кульку, можна виразити формулою:

$$F_{cm} = 6\pi r\eta v, \quad (6.2)$$

де v – швидкість падіння кульки; r – радіус кульки.

Виведення цієї формули досить складне, проте вигляд співвідношення, яке визначає силу F_{cm} , можна з точністю до сталого множника одержати, виходячи із принципу розмірностей фізичних величин. Досліди показують, що сила опору, яка діє на рухому кульку в рідині, буде тим більшою, чим більшими є коефіцієнт внутрішнього тертя η рідини, радіус кульки r та швидкість падіння кульки v .

Отже, можна записати:

$$F_{cm} = A\eta r^a v^b, \quad (6.3)$$

де $A = \text{const}$; a, b – показники степені.

Сила внутрішнього тертя між шарами дорівнює:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S, \quad (6.4)$$

де x – нормаль до напрямку падіння кульки.

Порівнюючи співвідношення (6.3) та (6.4), можна побачити, що добуток $r^a \cdot v^b$ мусить мати розмірність добутку

$$\frac{dv}{dx} S.$$

Запишемо вирази для розмірностей:

$$[r^a \cdot v^b] = m^a \cdot (m/\text{сек})^b = m^a \cdot (m^{a+b}/\text{сек})^b,$$

$$(dv/dx) \cdot S = (1/\text{сек}) \cdot m^2 = m^2/\text{сек}.$$

Прирівнявши ці вирази, одержимо:

$$m^{a+b}/\text{сек}^b = m^2/\text{сек},$$

тобто

$$a + b = 2, \quad -b = -1,$$

а, отже,

$$a = 1, b = 1.$$

Тоді маємо

$$F = Ahrv.$$

Множник A цим методом визначити не можна. Розгляд теорії гідродинаміки в'язкої рідини в методі Стокса дає значення $A = 6\pi$.

Із формули (6.2) видно, що сила опору рідини зростає зі зростанням швидкості кульки. На кульку під час її падіння у в'язкій рідині діють такі сили:

1. Сила тяжіння, що спрямована вертикально донизу, за абсолютною величиною дорівнює:

$$P = mg = \rho_K Vg = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_K g,$$

де m – маса кульки; ρ_K – густина матеріалу кульки; V – об'єм кульки; g – прискорення сили земного тяжіння;

2. Архімедова сила виштовхування кульки, спрямована вертикально догори:

$$F_A = m_p g = \rho_p Vg = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_p g,$$

де m_p – маса витісненої рідини; ρ_p – густина рідини;

3. Сила внутрішнього тертя, що направлена протилежно до напрямку руху кульки:

$$F_{cm} = 6\pi \eta r v.$$

На початку руху швидкість кульки зростає, відповідно зростає і сила тертя. За деякого значення швидкості $v = v_k$ сили, які діють на кульку, зрівноважуються:

$$P = F_A + F_{cm},$$

або

$$F_{cm} = P - F_A \quad (6.5)$$

Рух кульки тоді стає рівномірним. Із умови рівноваги усіх сил, які діють на кульку, впливає вираз для коефіцієнта внутрішнього тертя, а саме:

$$6\pi\eta r v_k = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_k g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_p g,$$

де ρ_k – густина кульки.

Звідси:

$$\eta = \frac{2(\rho_k - \rho_p)r^2 g}{9v_k}. \quad (6.6)$$

Ця формула справедлива для випадку, коли відстань від кульки до стінок посудини велика. Урахування наявності стінок, дна посудини та верхньої поверхні рідини під час руху кульки вздовж осі циліндричної посудини, приводить до такого виразу для коефіцієнта в'язкості:

$$\eta = \frac{2(\rho_k - \rho_p)r^2 g}{9v_k \left(1 + 2,4 \frac{4r}{R}\right) \left(1 + 2,4 \frac{4r}{h}\right)}, \quad (6.7)$$

де R – радіус циліндричного перерізу посудини; h – висота стовпа рідини у ній.

Оскільки відношення r/h для нашої експериментальної установки дуже мале, то останнім множником у знаменнику, який враховує вплив на рух кульки наявності дна та поверхні рідини, можна знехтувати.

Остаточний вигляд формули, якою можна скористатись у цій роботі, має вигляд:

$$\eta = \frac{2(\rho_k - \rho_p)r^2 g}{9v_k \left(1 + 2,4 \frac{4r}{R}\right)}. \quad (6.8)$$

Для знаходження значення швидкості кульки $v_k = L/t$ треба виміряти секундоміром час t та довжину шляху L руху кульки, коли швидкість кульки стане постійною.

Коефіцієнт внутрішнього тертя має суттєву залежність від температури. З підвищенням температури в'язкість рідини зменшується.

Наприклад, коефіцієнт внутрішнього тертя гліцерину за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1,02\text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, а за температури $40\text{ }^\circ\text{C}$ досягає $0,224\text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Тому, визначаючи коефіцієнт внутрішнього тертя, треба вказувати температуру рідини. Слід зауважити, що визначення температури рідини треба проводити з точністю не менше $\Delta t = 0,5\text{ }^\circ\text{C}$, оскільки поблизу $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ зміна температури на один градус викликає зміну коефіцієнта внутрішнього тертя гліцерину на 4 %.

Опис приладу

На рис. 2.10 зображено прилад Стокса. Це – скляний циліндр 1 , заповнений гліцерином або іншою в'язкою рідиною. За циліндром 1 розміщена мірна лінійка 2 для вимірювання довжини шляху L , що пройшла кулька 3 . Металеву кульку 3 опускають через скляну трубку 4 , що розміщена по вісі циліндра 1 .

На циліндрі 1 за допомогою ниток нанесено дві мітки 5 , 6 , віддаль L між якими можна змінювати.

Звичайно вимірюють якомога більший шлях L для зменшення відносної похибки. Треба враховувати також те, що кулька рухається спочатку прискорено, тому не можна брати поверхню рідини за початок відліку.

Густина рідини визначають за допомогою пікнометра або беруть із довідника.

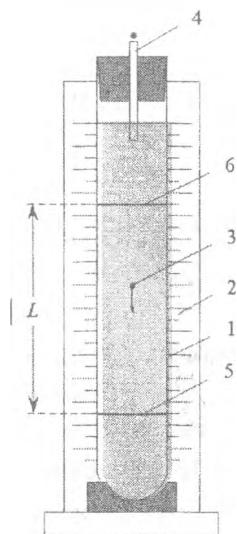


Рис. 2.10. Прилад Стокса:

- 1 – скляний циліндр;
- 2 – мірна лінійка;
- 3 – металева кулька;
- 4 – скляна трубка

Порядок виконання роботи

1. Визначте діаметр кульок за допомогою мікрометра з точністю до 0,005 мм, обчисліть радіус кульки.

2. Визначте кімнатну температуру за допомогою термометра.

3. Запишіть у таблицю температуру рідини, вважаючи її кімнатною.

4. Густина досліджуваної рідини візьміть або з таблиці, або виміряйте пікнометром.

5. Опустіть кульку через трубку в циліндр з рідиною.

6. За допомогою секундоміра визначте час t , за який кулька, рухаючись рівномірно, пройде відрізок L , який вимірюють масштабною лінійкою, що за циліндром. (Око помістіть так, щоб не було паралаксу).

7. Повторіть цей дослід із іншими кульками за різних значень L , тобто при невідтворюваних умовах досліду.

8. Результати дослідів запишіть у табл. 6.1:

Таблиця 6.1.

№	L , м	t , с	v , м/с	η , кг/м·с	T , °К

9. Для кожного дослідів за формулою (6.8) обчисліть значення коефіцієнта в'язкості η .

10. Обчисліть середнє значення коефіцієнта в'язкості $\langle \eta \rangle$.

11. Проаналізуйте абсолютну та відносну похибки експерименту для невідтворюваних умов дослідів.

12. Запишіть остаточний результат з довірчим інтервалом.

13. Обчисліть коефіцієнт кінематичної в'язкості $\nu = \eta / \rho$. Оцініть похибки.

Контрольні запитання

1. Що називають коефіцієнтом динамічної в'язкості, якими є його розмірність та одиниця вимірювання? Від чого залежить значення сили тертя?

2. Що називають градієнтом швидкості та яка його одиниця вимірювання в системі СІ? Як направлений градієнт швидкості?

3. Які сили діють на кульку, що падає в рідині? Який характер має рух кульки на початковому етапі? Запишіть рівняння руху на основі ІІ закону Ньютона.

4. За якої умови опір руху кульки буде пропорційний до швидкості?

5. Для якої рідини цим методом можна визначити точніше коефіцієнт в'язкості: для води чи для гліцерину?

6. Як залежить в'язкість рідини від температури? Намалюйте графік.

7. Як зміниться швидкість руху кульки зі збільшенням її діаметра?

8. Чи потрібно вводити поправочний коефіцієнт у розрахункову формулу під час Ваших вимірювань?

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 272–284.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 408–417.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 217–223.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 383–385.
5. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П., Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 463–468.
6. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 356, 365, 387.
7. Физический практикум. Механика и молекулярная физика. Под ред. Ивероновой В. И. – М.: Наука, 1967. – С. 226–230.

Робота № 7

Дослідження температурної та концентраційної залежності в'язкості рідин за допомогою капілярного віскозиметра

Мета роботи

Дослідити:

а) температурну залежність в'язкості рідин капілярним віскозиметром в інтервалі температур 20–50 °С; визначити величину енергії активації для води, перевірити правильність формули Френкеля;

б) концентраційну залежність в'язкості розчинів спирту у воді капілярним віскозиметром, визначити концентрацію невідомого розчину спирту.

Прилади та матеріали:

капілярний віскозиметр ВПЖ-3 та інструкція до нього; секундомір; досліджувані рідини; термостат ТЖ-ТС-01 та інструкція до нього.

Теоретичні відомості

Під час руху тіл у в'язкому середовищі чи під час руху різних шарів цього середовища один відносно одного виникає внутрішнє (в'язке) тертя. Силу опору, що виникає, називають *силою внутрішнього тертя*. Робота, затрачена на подолання сил тертя, перетворюється в різні види енергії, що розсіюється в зовнішньому середовищі. Тому тертя відносять до дисипативних процесів.

Під час протікання рідини по трубці шари рідини ковзають один по одному (при ламінарній течії), переміщуючись з різними швидкостями. Ті шари, що знаходяться ближче до стінок трубки, рухаються повільніше. Максимальну швидкість шарів спостерігають по осі трубки.

У різних рідинах сили тертя різні. Тому кажуть, що рідини мають різну в'язкість.

Внутрішнє тертя належить до явищ переносу (з порушенням рівноваги в тілах йдуть потоки тепла, маси чи імпульсу). У випадку, що розглядають, імпульс переноситься в напрямку зменшення швидкості рідини. Так, імпульс, що передається за час dt від шару до шару рідини через площу dS дорівнює:

$$dK = -\eta \frac{dv}{dx} dS dt, \quad (7.1)$$

Експериментально встановлено, що сила внутрішнього тертя пропорційна площі поверхні S і градієнту швидкості dv/dx (зміні швидкості v на одиницю довжини у напрямку, перпендикулярному до швидкості руху):

$$f = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (7.2)$$

де η – коефіцієнт пропорційності, що називають *коефіцієнтом внутрішнього тертя* (або *динамічною в'язкістю*). Величина η чисельно дорівнює силі внутрішнього тертя, що діє на одиницю площі паралельно рухомим шарам, при одиничному градієнті швидкості, направленому перпендикулярно до переміщення цих шарів.

Сила внутрішнього тертя залежить від в'язких властивостей середовища, швидкості руху, форми і розміру тіл. Коефіцієнт в'язкості η залежить від роду рідини і температури.

Температурну залежність $\eta(T)$ для рідин можна описати за формулою Френкеля:

$$\eta = A e^{\frac{U}{kT}}, \quad (7.3)$$

де A – коефіцієнт; U – енергія активації; k – стала Больцмана; T – абсолютне значення температури.

Енергія активації U – це та мінімальна енергія, яка потрібна для переходу молекули рідини з одного тимчасового стану рівноваги до іншого.

Енергія активації U залежить від ступеня впорядкованості розташування молекул і величини міжмолекулярних сил. Експериментально перевірка формули Френкеля здійснюється шляхом побудови температурної залежності в'язкості $\eta = \eta(1/T)$ у логарифмічному масштабі:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{U}{kT}. \quad (7.4)$$

Існують різні експериментальні методи визначення величини η з використанням рівняння (7.2), а саме – метод визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідин за допомогою капілярного віскозиметра, метод Стокса, метод спостереження затухаючих коливань у рідинах тощо.

Розгляньмо метод визначення коефіцієнта внутрішнього тертя рідин η за допомогою капілярного віскозиметра. Нехай рідина тече капілярною грубкою довжиною l і радіусом r . Швидкість руху рідини в певній точці капіляра позначимо через v , а відстань від цієї точки до осі капіляра – через y . Припустимо, що швидкість v буде однакою в усіх точках, що знаходяться на одній відстані від осі трубки.

Виділимо в рідині елементарний циліндричний об'єм. За формулою (7.2) сила внутрішнього тертя f , що діє на бічну поверхню циліндра, матиме вигляд:

$$f = \eta 2\pi y l \frac{dv}{dy}, \quad (7.5)$$

де y – змінний радіус; l – довжина виділеного циліндра.

При усталеному русі сила f урівноважується різницею сил тиску на основі циліндра ΔPS , де $S = \pi y^2$ – площа поперечного перерізу циліндра.

$$\text{Тому} \quad -\eta 2\pi y l \frac{dv}{dy} = \Delta P \pi y^2,$$

$$\text{або} \quad dv = \frac{-\Delta P}{2\eta l} y dy. \quad (7.6)$$

Проінтегрувавши рівняння (7.6), отримаємо вираз для швидкості руху рідини:

$$v = -\frac{\Delta P}{2\eta l} \frac{y^2}{2} + C, \quad (7.7)$$

де C – стала інтегрування.

Щоб визначити значення C , припустимо, що швидкість біля стінки трубки ($y = r$) дорівнює нулеві, тоді:

$$C = \frac{\Delta P}{2\eta l} \frac{r^2}{2}, \quad (7.8)$$

$$v = \frac{\Delta P}{4\eta l} (r^2 - y^2). \quad (7.9)$$

Вираз (7.9) є законом розподілу швидкостей v по перерізу трубки. Користуючись співвідношенням (7.9), легко розрахувати об'єм рідини q , що протікає за одиницю часу, крізь поперечний переріз капіляра радіусом r

$$q = \int_0^r 2\pi v y dy. \quad (7.10)$$

Підставляючи в (7.10) значення v з формули (7.9) та інтегруючи отриманий вираз, маємо:

$$q = \frac{r^4 \Delta P \pi}{8l \eta}. \quad (7.11)$$

Цей вираз відомий під назвою закону Пуазейля. Користуючись цим законом, можемо визначити коефіцієнт внутрішнього тертя η :

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8ql} \quad (7.12)$$

Оскільки рідина витікає під дією сили тяжіння, то різниця тисків на кінцях капіляра дорівнюватиме

$$\Delta P = \rho gl,$$

де ρ – густина рідини.

Отже,

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho g \tau}{8V}, \quad (7.13)$$

де τ – це час, за який заданий об'єм рідини V проходить крізь капіляр (оскільки $q = V/\tau$).

Опис капілярного віскозиметра ВПЖ-3

На рис. 2.11 схематично зображено скляний капілярний віскозиметр ВПЖ-3.

Цифрами позначено деталі:

1 – груша для засмоктування досліджуваної рідини у віскозиметр; 2 – резервуар для досліджуваної рідини; 3 – кран; 4 – резервуар певного об'єму; 5 – мітки М1, М2; 6 – капіляр; 7 – посудина з досліджуваною рідиною; 8 – трубки для під'єднання віскозиметра до термостату; 9 – штатив.

За інструкцією до віскозиметра, коефіцієнт в'язкості η визначають за формулою:

$$\eta = B\tau\rho, \quad (7.14)$$

де τ – час, за який проходить меніск в'язкої рідини від M_1 до M_2 (рис. 2.11), а B – константа, що дорівнює:

$$B = \frac{\pi r^4 g}{8V} \quad (7.15)$$

(Значення константи B подано в інструкції до віскозиметра).

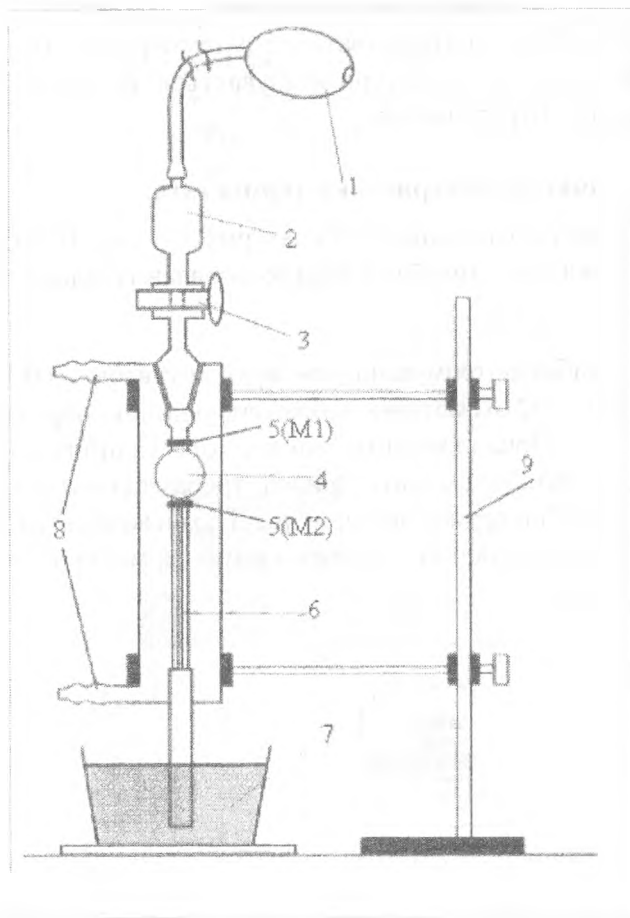


Рис. 2.11. Скляний капілярний віскозиметр ВПЖ-3:

1 – груша для всмоктування робочої рідини; 2 – резервуар для досліджуваної рідини; 3 – кран; 4 – резервуар певного об'єму; 5 – мітки М1, М2; 6 – капіляр; 7 – нижня посудина з досліджуваною рідиною; 8 – трубки для під'єднання віскозиметра до термостата; 9 – штатив

Опис термостаата ТЖ-ТС-01

Термостат ТЖ-ТС-01 використовують у фізичних дослідах, де потрібно підтримувати сталу температуру. Підтримання сталої температури відбувається за допомогою електронного регулятора.

Технічні характеристики термостата:

1. Межі регулювання температури ($^{\circ}\text{C}$) – від 10 до 100;
2. Межа допустимої похибки встановлення заданої температури – $0,2^{\circ}\text{C}$;

3. Похибка підтримування температури сталою – $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2.12 схематично зображено рідинний термостат ТЖ-ТС-01. Прилад містить блок терморегуляції та ванну.

Перед тим, як вмикати прилад, треба впевнитися, що вивідні трубки термостата приєднані до віскозиметра, сам термостат ввімкнений у мережу, а ванна термостата заповнена водою.

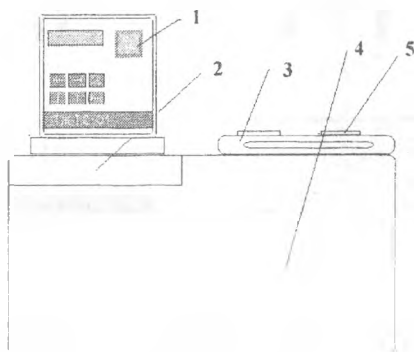


Рис. 2.12. Схема рідинного термостата ТЖ-ТС-01.
Цифрами позначено деталі: 1 – кнопка увімкнення приладу; 2 – блок терморегуляції; 3 – кришка ванни; 4 – кожух з ванни; 5 – пробки під термометри

Після увімкнення термостата упродовж 2-х секунд світиться напис [U-XX], а тоді засвічується напис [OFF]. Це означає, що термостат знаходиться в режимі очікування. У цьому режимі можна вводити потрібне для роботи значення температури. Розміщення основних кнопок керування приладом зображено на рис. 2.13.

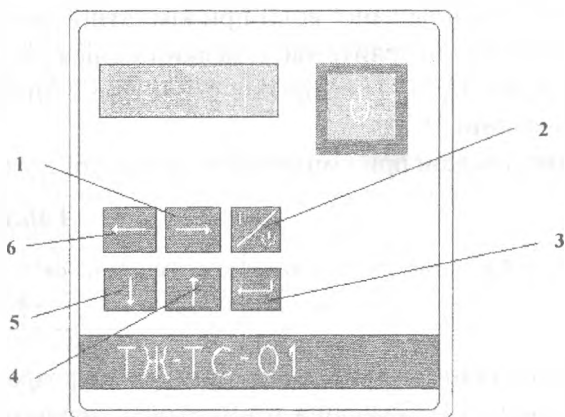


Рис. 2.13. Розміщення основних кнопок керування приладом

Для вводу температури треба натиснути кнопку 3. Тоді на екрані з'явиться задана раніше температура, і почне мигати старший розряд чисел. Щоб змінити задану температуру, потрібний розряд чисел набирається кнопками 1 і 6, зміна температури в розряді – кнопками 4 і 5. Завершується ввід температури кнопкою 3. Якщо треба відмовитись від вводу (не запам'ятовувати задану температуру) потрібно натиснути кнопку 2.

Порядок виконання роботи

I. Вимірювання в'язкості води при кімнатній температурі

1. При відкритому крані 3 з нижньої посудини 7 з дистильованою водою (попередньо профільтрованою) грушею 1 накачайте робочу рідину в резервуар 2.

2. Закрийте кран 3. Підготуйте секундомір для роботи.

3. Відкрийте кран 3.

4. Для дистильованої води при кімнатній температурі секундоміром виміряйте час τ , за який меніск рідини проходить шлях $M_1 M_2$. Повторіть виміри тричі. Знайдіть середнє значення τ .

5. Занесіть дані при кімнатній температурі τ у табл. 7.1.

Таблиця 7.1.

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	τ_1, c	τ_2, c	τ_3, c	$\langle \tau \rangle, \text{c}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\eta, \text{Па с}$
1								

6. Коефіцієнт внутрішнього тертя η води розрахуйте за формулою (7.14). Значення температури визначте термометром. Константу, яка фігурує у формулі (7.14), візьміть з інструкції до віскозиметра: $B = 0,0159 \text{ мм}^2/\text{с}^2$. Значення густини води ρ візьміть із таблиці температурної залежності густини $\rho(T)$ (див. Додаток № 3. Фізичні властивості рідин).

II. Дослідження температурної залежності в'язкості води

1. Увімкніть термостат до мережі. Проведіть виміри в'язкості при температурі 25, 30, 40, 50 та 60 $^\circ\text{C}$, як це було зроблено при кімнатній температурі, тобто при кожній температурі повторити виміри часу тричі.

2. Результати занесіть у табл. 7.1.

3. Побудуйте графік залежності $\eta(T)$, відклавши на осі ординат $\ln \eta$, а на осі абсцис – $1/T$.

4. Оцініть значення енергії активації U із нахилу прямої на графіку $\ln \eta$, $1/T$, використовуючи метод найменших квадратів (МНК), що описаний у 1.8 першого розділу.

5. Оцініть похибки вимірювань.

III. Дослідження концентраційної залежності в'язкості $\eta(C)$ розчинів

1. Визначте (при кімнатній температурі) концентрації декількох наданих водних розчинів спирту за допомогою спиртометра.

2. Визначте в'язкість цих же розчинів так, як у п. I.

3. Коефіцієнти внутрішнього тертя η відомих розчинів спирту знайдіть за формулою (7.14).

4. Значення густин розчинів спирту, які треба підставляти у формулу (7.14), визначте методом пікнометра (див. лабораторну роботу № 12).

5. Знайдіть коефіцієнт внутрішнього тертя η для водного розчину спирту невідомої концентрації (густина ρ знайдіть за методом пікнометра).

6. Усі одержані результати подайте у вигляді табл. 7.2:

Таблиця 7.2.

№	t , °C	T , К	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_3 , с	$\langle \tau \rangle$, с	ρ , г/см ³	η , Па·с
1								

7. Побудуйте графік залежності коефіцієнта в'язкості η від концентрації $\eta = \eta(C)$.

8. Із графіка визначте концентрацію невідомого розчину (методом інтерполяції (див. Додаток 1 до лабораторної роботи № 3)).

9. Оцініть похибки вимірювань.

Контрольні запитання

1. Напишіть рівняння переносу Фіка, Фур'є, Ньютона для газів.
2. Напишіть вирази для коефіцієнтів переносу та їх взаємозв'язки.
3. Виведіть формулу Пуазейля.
4. В яких одиницях вимірюється коефіцієнт в'язкості?
5. У чому суть методу капілярного віскозиметра?
6. У чому полягає метод найменших квадратів?
7. Як оцінити енергію активації для рідин?
8. Зобразіть графічно температурну залежність коефіцієнта в'язкості η для рідин та газів за ортобаричних умов у широкому інтервалі температур аж до критичної точки.

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Кієво-Могилянська академія”, 2007. – С. 272–279.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 408–417.
3. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 220–223.
4. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 385–389.
6. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П., Загальна фізика. Т.1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 463–468.
7. Дущенко В. П., Кучерук І. М. Загальна фізика: Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Вища школа, 1993. – С. 367–373.
8. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 356, 365, 387.
10. Физический практикум. Механика и молекулярная физика. Под ред. Ивероновой В. И. – М.: Наука, 1967. – С. 230–233.

*Робота № 8.***Визначення питомої теплоти плавлення та розрахунок зміни ентропії льоду***Мета роботи*

Ознайомитися з будовою, принципом дії водяного термостату та порядком роботи з ним, визначити питому теплоту плавлення льоду за допомогою рівняння теплового балансу, розрахувати зміну ентропії системи в процесі встановлення теплової рівноваги.

Прилади та матеріали:

термостат водяний 1ТЖ-0-03, термометр, мірний циліндр або інша градуйована посудина, ваги, кювета для льоду.

Теоретичні відомості

Питомою теплотою плавлення називають фізичну величину, що дорівнює кількості теплоти, яку потрібно надати одиниці маси речовини при температурі плавлення, щоб перевести її в рідкий стан.

Питома теплота плавлення вимірюється в [Дж/кг].

Кількість теплоти, що надана тілові для плавлення, можна визначити з рівняння теплового балансу. Для ізольованої системи тепло, віддане одними тілами системи, повністю поглинається іншими тілами системи:

$$\sum_i Q_i = 0.$$

Для льоду маси m_l при температурі T_l , що поміщений у воду маси m_w при температурі T_w , рівняння теплового балансу має вигляд:

$$m_w c_w (T_w - \theta) = m_l c_l (T_0 - T_l) + m_l \lambda + m_l c_w (\theta - T_0), \quad (8.1)$$

де θ – температура рівноваги; c_w – питома теплоємність води ($c_w = 4200$ Дж/кг·К); c_l – питома теплоємність льоду

($c_i = 2100$ Дж/кг·К); T_0 – температура плавлення льоду при нормальному атмосферному тиску ($T_0 = 273,15$ К).

Із (8.1) отримуємо для питомої теплоти плавлення:

$$\lambda = \frac{m_a c_a (T_a - \Theta) - m_i c_i (T_0 - T_i) - m_l c_w (\Theta - T_0)}{m_i} \quad (8.2)$$

Ентропія – важлива термодинамічна функція, яку не можна виміряти експериментально. Зміну ентропії розраховують за загальною формулою:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (8.3)$$

де ΔS – зміна ентропії в процесі зміни стану речовини від стану 1 до стану 2; δQ – елементарна кількість теплоти, що надана системі; T – абсолютна температура, при якій відбувається теплопередача.

У цій роботі зміна ентропії льоду ΔS є сумою її змін у таких послідовних процесах:

1. Нагрівання льоду від T_i до температури плавлення льоду T_0 ;
2. Танення льоду за температури T_0 ;
3. Нагрівання води від T_0 до температури теплової рівноваги Θ :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_0} \frac{m_i c_i dT}{T} + \frac{1}{T_0} \int_0^{m_i} \lambda dm + \int_{T_0}^{\Theta} \frac{m_l c_w dT}{T}, \quad (8.4)$$

де інтегрування в першому та третьому членах ведеться по температурі. Для другого члена інтегрування ведеться по масі льоду, бо процес танення льоду відбувається при постійній температурі. Остаточно для зміни ентропії льоду маємо:

$$\Delta S = m_i c_i \ln \frac{T_0}{T_i} + \frac{\lambda m_i}{T_0} + m_l c_w \ln \frac{\Theta}{T_0}. \quad (8.5)$$

Опис приладу

У роботі використовують водяний термостат ІТЖ–0–03, який використовують у медичних і хімічних експериментах, які потребують дотримання сталої температури. Схематично термостат зображено на рис. 2.14. Робоча камера 1 термостату – це заповнений водою відсік, у якому розташовують відповідні досліджувані прилади та матеріали. Вода в камері нагрівається електричним нагрівачем 2 та переміщується електричним насосом 3 для конвективного вирівнювання температур по всьому об'єму робочої камери. Термостат налаштовано на шість стандартних температур: 25, 37, 45, 65, 90 та 100 °С із точністю підтримання температури $\pm 0,3$ °С. Якщо робочою рідиною є вода, температура не має перевищувати 45°С. Задану температуру підтримують за допомогою електронної схеми, що працює за принципом зворотного зв'язку і регулює потужність нагріву рідини залежно від різниці показів термодатчика 4 на терморезисторах та заданої кінцевої температури. Перед-

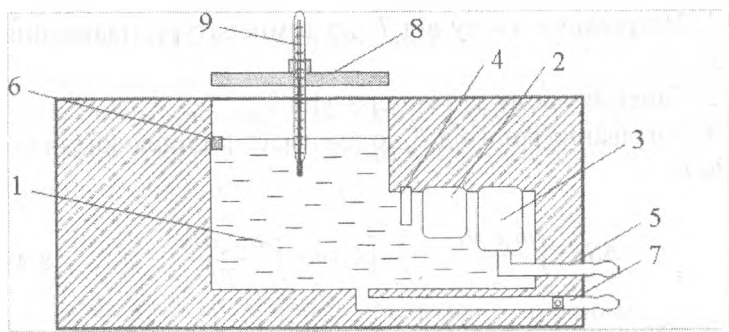
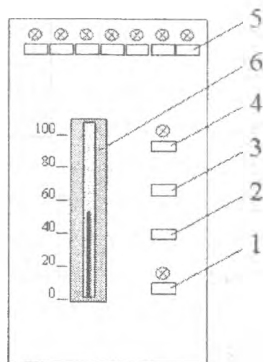


Рис. 2.14. Водяний термостат ІТЖ–0–03:

1 – робоча камера; 2 – електричний нагрівач; 3 – електричний насос; 4 – термодатчик; 5 – трубки зовнішнього контуру термостатування та охолодження (зображено в перерізі лише одна); 6 – відмітка рівня рідини; 7 – трубка зливу з краном; 8 – кришка; 9 – термометр

Рис. 2.15: Передня панель ІТЖ-0-03: 1 – живлення; 2 – вмикання насосу; 3 – вібратор для пробірок; 4 – пришвидшене нагрівання; 5 – вибір температури термостатування; 6 – якісний індикатор потужності нагрівника



бачено режим пришвидшеного нагрівання, за якого вмикається додатковий підігрівач.

На рис. 2.14 також позначено: 5 – трубки зовнішнього контуру термостатування та охолодження; 6 – відмітка рівня рідини; 7 – трубка зливу з краном; 8 – кришка; 9 – термометр.

На передній панелі термостата (рис. 2.15) розташована скляна трубка для перевірки рівня рідини в робочій камері та блок керування. На рис. 2.15 позначено: 1 – кнопка “Мережа” для під’єднання до електромережі (тоді вмикається світловий індикатор); 2 – кнопка для вмикання насосу; 3 – кнопка для вмикання вібратора для пробірок, які використовують для перемішування вмісту пробірок, що можуть розміщуватися в термостаті у спеціальному штативі (у цій роботі пристрій не використовують); 4 – кнопка для вмикання пришвидшеного нагрівання. З досягненням температури, на 0,5–1°C нижчої від заданої, пришвидшене нагрівання автоматично відмикається; 5 – кнопки для вибору температури термостатування з відповідними індикаторами (щоб вимкнути термостатуючий механізм, потрібно

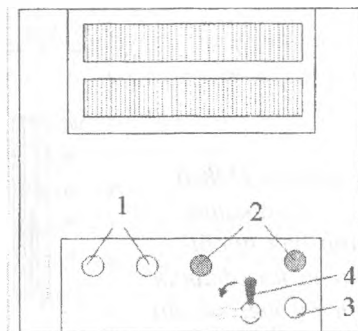


Рис. 2.16: Бокова панель ПТЖ-0-03:

*1 – штуцери для під'єднання зовнішнього охолодження;
2 – вхід та вихід для зовнішнього контуру термостатування;
3 – трубка для зливу; 4 – кран трубки для зливу (стрілкою
вказано положення крану під час зливу робочої рідини)*

до половини натиснути одну з цих кнопок, тоді увімкнена кнопка від'єднається); б – індикатор, який якісно показує потужність нагрівника.

Робочий режим встановлюється, коли індикаторний стовпчик б наближається до відмітки з заданою температурою.

На рис. 2.16 зображено праву стінку термостата. Штуцери 1 та 2 використовують для під'єднання зовнішнього охолодження, штуцери 3 та 5 – для під'єднання зовнішнього контуру (вони мають бути надійно закриті заглушками, бо у цій роботі термостат працює “на себе” без зовнішнього контуру). Трубку б використовують для зливання робочої рідини, який здійснюється шляхом переведення крану 4 у горизонтальне положення.

Порядок виконання роботи

Підготовка льоду.

Лід бажано готувати в спеціальній металевій кюветі. Маса льоду, яка потрібна для роботи, становить не менше 400 г (оптимально 500–1000 г). За наявності потужного холодильника з регулюванням температури воду треба починати заморожувати за 4–5 годин до початку досліду при максимально низькій температурі. Використовуючи побутовий холодильник, воду треба ставити в нього за 7–12 годин до досліду. Кювету слід виймати з холодильника безпосередньо перед внесенням льоду до термостата.

Вмикання термостату.

1. Набираючи воду мірним циліндром чи іншою посудиною, залийте до камери 18–20 літрів чистої (бажано дистильованої) води. Слідкуйте, щоб вода не потрапляла на решітки електричних частин термостата. Якщо вода потрапила на корпус, її треба витерти. Вставте в отвір кришки термометр.

2. Перевірте заземлення термостату (у разі його пошкодження, повідомте про це лаборанта).

3. Увімкніть термостат у мережу і натисніть кнопку “Мережа”. Натисніть кнопки “Насос” та “Прискорене нагрівання”. На верхній панелі натисніть кнопку, що відповідає температурі 37 °С (друга ліворуч). Швидкість нагрівання води дорівнюватиме майже 1° за хвилину. Після автоматичного від’єднання пришвидшеного нагрівання робоча температура води в термостаті встановиться за 2–5 хв.

Вимірювання температури теплової рівноваги.

1. Вийміть термометр.

2. Вимкніть термостатування.

3. Вимкніть насос.

4. Вийміть з холодильника лід і подрібніть його.

5. Трохи підніміть кришку термостату та обережно висипте весь лід у воду. Закрийте кришку.

6. Зважте порожню посудину. Визначте масу льоду.

7. За кілька хвилин лід розтане (перевірити це можна, трохи піднявши кришку). Вставте термометр та увімкніть насос.

8. За 2–3 хв, коли вода рівномірно перемішається, виміряйте температуру рівноважного стану.

Обчислення питомої теплоти плавлення льоду зробіть за формулою (8.2).

Обчислення зміни ентропії льоду зробіть за формулою (8.5).

Оцініть абсолютну та відносну похибки одержаних значень захищеної теплоти плавлення λ та зміни ентропії ΔS . Проаналізуйте, вимір якої фізичної величини, яку вимірюють безпосередньо, вносить максимальну похибку у визначення λ та ΔS .

Увага! Після закінчення роботи обов'язково вимкніть термостат та злийте воду з робочої камери!

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння теплового балансу та поясніть фізичний зміст кожного з членів формул (8.1), (8.4), (8.5).

2. Чому робочу камеру термостата можна в певному наближенні розглядати як ізольовану систему?

3. Температура термостатування підтримується з точністю не більше 0,3 °С. Від яких систем термостата залежить ця точність? Чи можна підтримувати задану температуру *абсолютно* точно?

4. Вкажіть основні джерела випадкових похибок у цьому експерименті. Як зменшити ці похибки?

5. У рівнянні теплового балансу (8.1) не враховується теплоємність стінок робочої камери термостату. Чи можна іміряти та врахувати?

6. Поясніть процедуру розрахунку похибок для питомої теплоти плавлення льоду.

7. Що можна заздалегідь сказати про зміну ентропії всієї системи в процесі встановлення рівноваги?

8. Що таке фазові перетворення I роду? Як поведуть себе при фазових перетвореннях I роду внутрішня енергія U , вільна енергія Гельмгольца F , ентропія S та термодинамічний потенціал Гіббса Φ ?

9. Запишіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса.

10. Зобразіть об'ємну діаграму стану PVT та її проєкції на площини PV , PT , TV .

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 44–62.

2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 104–107, 434–452, 278–284.

3. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 227–244, 488–491, 505–510.

4. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П., Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 403–414.

5. Загальна фізика. Лабораторний практикум, (за ред. Горбачука І. Т.). – К.: Вища школа, 1992. – С. 201–202, 204–206.

6. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 470–496.

7. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 334–343.

8. Савельев И. В. Курс общей физики. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1970. – С. 428–441.

*Робота № 9.***Визначення ізохорного температурного коефіцієнта тиску повітря***Мета роботи*

Дослідити, як змінюється тиск повітря зі збільшенням температури, якщо об'єм залишається сталим. За знайденими даними визначити температурний (або термічний) коефіцієнт тиску повітря при сталому об'ємі за різних температур.

Прилади і матеріали:

скляна колба об'ємом 3 літри з газом, який досліджують (повітря), манометр, термометр, електрична плитка, барометр, гранітна підставка.

Теоретичні відомості

Термодинамічний стан одного моля ідеального газу характеризується трьома величинами – тиском P , об'ємом V та температурою T . Якщо зафіксувати один з цих параметрів, то залежності між двома іншими будуть виражатися простими співвідношеннями, які встановлено експериментально.

Залежність об'єму газу V від його температури t для випадку, коли газ нагрівається при постійному тиску ($P = \text{const}$), знайшов французький фізик Гей-Люссак. Математично вона виражається формулою:

$$V = V_0(1 + \alpha_p \Delta t) = V_0 + V_0 \alpha_p \Delta t, \quad (9.1)$$

де величина α_p – *ізобарний температурний коефіцієнт об'ємного розширення газу*, V_0 – об'єм газу при $t_0 = 0^\circ\text{C}$, $\Delta t = (t - t_0)^\circ\text{C}$.

Аналогічну залежність для тиску газу P від температури t встановив Шарль для випадку, коли газ нагрівається при постійному об'ємі ($V = \text{const}$):

$$P = P_0(1 + \alpha_V \Delta t) = P_0 + P_0 \alpha_V \Delta t, \quad (9.2)$$

де величина α_V – ізохорний температурний коефіцієнт тиску, P_0 – тиск газу при $t_0 = 0$ °С.

Ізохорним температурним коефіцієнтом тиску називають відносну зміну тиску газу зі зміною температури на 1 градус при сталому об'ємі.

У термодинаміці температурні коефіцієнти визначають через частинні похідні від термодинамічних параметрів. Так, частинна похідна від об'єму V по температурі T при постійному тиску входить як складова частина у вираз для ізобарного коефіцієнта температурного розширення об'єму α_p речовини:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (9.3)$$

а частинна похідна від тиску P по температурі T при постійному об'ємі входить як складова частина у вираз для ізохорного температурного коефіцієнта тиску α_V речовини:

$$\alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (9.4)$$

У свою чергу частинна похідна від V по тиску P при постійній температурі T відіграє таку ж саму роль у виразі для ізотермічного коефіцієнта стисливості речовини β_T :

$$\beta_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (9.5)$$

Знайдемо числове значення для ізохорного температурного коефіцієнта тиску ідеального газу при нормальних умовах ($P_0 = 101,3 \times 10^3$ Па, $T_0 = 273,15$ К). За означенням (9.4), у випадку ідеального газу, для якого

$$P_0 V_0 = RT_0 \text{ та } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_0} = \frac{R}{V_0},$$

значення ізохорного термічного коефіцієнта тиску дорівнюватиме при $T_0 = 273,15 \text{ К}$:

$$\alpha_V = \frac{1}{P_0} \frac{R}{V_0} = \frac{V_0 R}{RT_0 V_0} = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15} \text{ К}^{-1} = 0,00367 \text{ К}^{-1}. \quad (9.6)$$

Аналогічно можна одержати при $T_0 = 273,15 \text{ К}$ значення для ізобарного температурного коефіцієнта об'ємного розширення: $\alpha_p = \frac{1}{273,15} \text{ К}^{-1} = 0,00367 \text{ К}^{-1}$. Ці значення однакові для всіх ідеальних газів.

Опис приладу.

На рис. 2.17 зображено установку для визначення ізохорного термічного коефіцієнта тиску. Вона містить скляну колбу 1 (об'ємом 3 літри), нагрівач 2 (електричної плитки), термометр 3 для визначення температури повітря в колбі та манометр 4, що приєднаний до колби за допомогою гумової трубки 5. Колба стоїть на гранітній підставці 6, яка потрібна для рівномірного прогрівання повітря у колбі. Робочою рідиною в манометрі є вода.

Порядок виконання роботи:

1. Виміряйте початкову (кімнатну) температуру повітря в колбі термометром 3 у градусах Цельсія та початковий тиск $P_{\text{атм}}$ у паскалях. Оскільки початковий тиск у колбі дорівнює атмосферному, то за значення початкового тиску візьміть покази барометра при кімнатній температурі ($1 \text{ атм} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

5. Розрахунок величини α_V при різних температурах проведіть за формулою, яку можна одержати із закону Шарля $P = P_{амл} (1 + \alpha_V \Delta t)$:

$$\alpha_V = \frac{\Delta P}{P_{амл} \Delta t} = \frac{\rho_B g \Delta(\Delta h)}{P_{амл} \Delta t} \quad (9.7)$$

де Δt – зміна температури; ΔP – зміна тиску в системі; ρ_B – густина рідини в манометрі (вода); g – прискорення вільного падіння; $\Delta(\Delta h)$ – різниця показів манометра при послідовних значеннях температури; $P_{амл}$ – початкове значення тиску в системі.

6. Оцініть точність результатів вимірювань величини α_V .

7. Побудуйте графік залежності тиску $P = P_{амл} + \Delta P$ та величини α_V від температури t , вкажіть на ньому межі довірчих інтервалів.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення ізохорного температурного коефіцієнта тиску. Яка існує аналогія між температурними коефіцієнтами при сталому тиску та сталому об'ємі?

2. Покажіть, що ізохорний температурний коефіцієнт тиску для ідеального газу обернено пропорційний до абсолютної температури.

3. Що вносить найбільшу похибку у Ваші вимірювання?

4. Виведіть робочу формулу.

5. Які виміри називаються сумісними?

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім Києво-Могилянська академія, 2007. – С. 28–31.
2. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 127–137, 162–169.
3. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 35–40.
4. Физический практикум. Механика и молекулярная физика. Под ред. Ивероновой В. И. – М.: Наука, 1967. – С. 188–190.
5. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 313–317.

*Робота № 10.***Визначення сталої Больцмана k** *Мета роботи*

Експериментально визначити сталу Больцмана k .

Прилади і матеріали:

скляний балон ємністю 10 л; медичний інсуліновий шприц на 5 см^3 ; лабораторний термометр; U-подібний водяний манометр; ацетон; пристрій для видалення парів ацетону з балону з вентилятором.

Теоретичні відомості

Виходячи з молекулярно-кінетичного тлумачення поняття температури, її слід вимірювати в одиницях енергії. Проте це робити дуже незручно на практиці, оскільки треба оперувати досить малими числами (температурі в 1 К відповідає енергія $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж), та й сама процедура вимірювання значно ускладнюється.

Множник $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, який виражає співвідношення між одиницею енергії (джоулем) та температурою (кельвіном), називають *сталю Больцмана k* . Числове значення сталої Больцмана k встановлюють експериментально різними методами.

Стала Больцмана k фігурує у всіх законах, які містять класичні або квантові функції розподілу частинок за енергіями. Зв'язок сталої Больцмана з іншими газовими сталими виражається рівністю $k = R/N_A$, де R – універсальна газова стала; N_A – число Авогадро.

У цій роботі в основу дослідного визначення сталої Больцмана покладено рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT = \frac{m}{\mu} k N_A T \quad (10.1)$$

Опис приладу та методика визначення k

Прилад для визначення сталої Больцмана k (рис. 2.18) складається зі скляного товстостінного балону 1 та з манометра 2, що з'єднується гумовою трубкою 3 з балоном. У корку балона закріплено медичну голку 4 для введення через неї шприцом рідини, що легко випаровується (наприклад, ацетону). Після введення певної маси ацетону (Δm_a) у балоні підвищується тиск на величину парціального тиску ΔP газоподібного ацетону. Величину ΔP визначають диференціальним манометром.

Парціальний тиск газоподібного ацетону в балоні $\Delta P = nkT$ пропорційний масі Δm_a введеного ацетону:

$$\Delta P = \frac{\Delta m_a}{\mu V} N_A kT = nkT, \quad (10.2)$$

де $\Delta m_a / \mu$ – кількість молів введеного в балон ацетону; V – робочий об'єм балона; T – температура газової суміші в балоні; $n = \frac{\Delta m_a N_A}{\mu V}$ – кількість молекул ацетону в одиниці об'єму балона (для ацетону $m = 0,058$ кг/моль), звідки

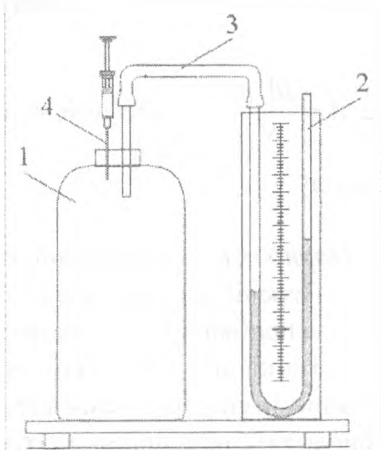


Рис. 2.18. Прилад для визначення сталої Больцмана k : 1 – скляний товстостінний балон; 2 – рідинний манометр; 3 – гумова трубка; 4 – медична голка

$$k = \frac{\mu V}{N_A T} \frac{\Delta P}{\Delta m_a} = \frac{\Delta P}{nT}. \quad (10.3)$$

Парціальний тиск ΔP парів ацетону в балоні вимірюють манометром. Якщо різниця рівнів стовпчиків рідини в манометрі Δh , то тиск ΔP дорівнює:

$$\Delta P = \rho_p g \Delta h, \quad (10.4)$$

де ρ_p – густина манометричної рідини (задається наперед при відповідних температурах досліджу).

$$\Delta m_a = \rho_a V_a,$$

де ρ_a – густина ацетону ($\rho_a = 790 \text{ кг/м}^3$); V_a – об'єм введеного ацетону.

$$n = \frac{\rho_a V_a N_A}{\mu V}. \quad (10.5)$$

Підставивши (10.4), (10.5) у формулу (10.3), отримуємо:

$$k = \frac{\mu V}{N_A T} \frac{\rho_p g \Delta h}{\rho_a V_a} = \frac{\mu V \rho_p g \Delta h}{N_A \rho_a V_a T}. \quad (10.6)$$

Отже, для сталої Больцмана k маємо:

$$k = A \frac{\Delta h}{V_a T}, \quad (10.7)$$

де $A = \frac{\mu V \rho_p g}{N_A \rho_a}$ – коефіцієнт, який є константою в умовах досліджу.

Порядок виконання роботи

1. Перевірте герметизацію балону. Дуже важливо, щоб гумова пробка щільно прилягала до горловини балону.

2. Наповніть медичний шприц з голкою одним-двома кубічними сантиметрами ацетону. Зніміть з шприца голку і приєднайте цей шприц до голки 4 на балоні 1. (Початкові

положення рівнів рідини в колінах манометра мають бути однакові.)

3. Натискаючи на поршень шприца, введіть у балон ацетон об'ємом V_{a1} . Для збереження герметизації балону не виймайте шприц із голки 4 (рис. 2.18).

4. Після випаровування ацетону і встановлення рівноваги в системі зніміть покази манометра Δh і виміряйте температуру T .

5. Введіть у балон ще певний об'єм ацетону ΔV . Зніміть покази манометра для нового об'єму ацетону $V_{a2} = V_{a1} + \Delta V$.

6. Дані запишіть у табл. 10.1.

Таблиця 10.1.

№	$V_a \cdot 10^3$ м ³	Δh , мм	$K = A \frac{\Delta h}{V_a T}$ Дж·К ⁻¹	Δk , Дж·К ⁻¹

7. Для проведення повторного досліду слід відкачати пари ацетону з балону. Для цього використайте вентилятор 1 (рис. 2.19). На горловину балону одягніть ковпак-чашку

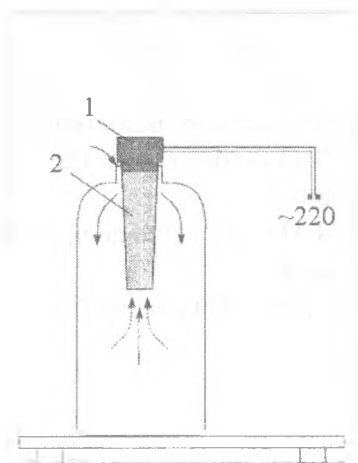


Рис. 2.19. 1 – вентилятор, який використовується, щоб відкачати пари ацетону з балону; 2 – ковпак-чашка

2. Тоді помістіть електричний вентилятор у чашку та увімкніть живлення вентилятора. Повітря з парами ацетону витягується вентилятором. Після 1,5–2,0 хвилини роботи вентилятора вимкніть живлення та зніміть чашку. Подібну операцію слід проводити перед кожним наступним дослідом.

8. Дослід повторіть 3–5 разів для різних значень V_a .

9. Обчисліть значення постійної Больцмана k за формулою (10.7). Значення ρ_p візьміть із таблиці № 3. І. Фізичні властивості рідин).

10. Знайдіть середнє значення величин k та оцініть похибки вимірів у цьому експерименті. Знайдіть довірчий інтервал, враховуючи невідтворюваність умов експерименту. Порівняйте одержане значення k з табличним, оцініть систематичну похибку визначення сталої Больцмана k .

11. Оцініть кількість молекул ацетону в одиниці об'єму балона ($n = \rho_a V_a N_A / \mu V$) при різних дослідах.

12. Зробіть висновки відносно методики та результатів вимірювань.

Контрольні запитання і завдання

1. Який фізичний зміст універсальної газової сталої R ?
2. Виведіть робочу формулу для розглянутого методу визначення сталої Больцмана k .
3. Опишіть відомі Вам методи визначення сталої Больцмана k .
4. Наведіть приклади законів, в яких фігурує стала Больцмана k .
5. Які джерела похибок у цій роботі?

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007.
2. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 96–103, 252.
3. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 305–309.
4. Загальна фізика. Лабораторний практикум. За ред. Горбачука І. Т. – К.: Вища школа, 1992. – С. 188–190.
5. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 210–220.
6. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 65–70.

*Робота № 11***Визначення механічного еквівалента теплоти***Мета роботи*

Визначити взаємозв'язок між теплою і роботою, знайти механічний еквівалент теплоти.

Прилади та матеріали:

калориметр, ЛАТР (лабораторний автотрансформатор), амперметр, вольтметр, нагрівник, секундомір, термометр, робоча рідина (вода), дерев'яна лопатка.

Теоретичні відомості

Теплота є одним із видів енергії, її перетворення в інші види енергії (зокрема в механічну роботу) підлягає закону збереження енергії. Прямим наслідком закону збереження енергії є перше начало термодинаміки, яке встановлює еквівалентність теплоти і роботи. Цю еквівалентність виражають формулою:

$$A = EQ, \quad (11.1)$$

де A – робота, яку треба затратити для одержання кількості теплоти, що дорівнює Q , E – стала величина, яку прийнято називати *механічним еквівалентом теплоти* (або *механічним еквівалентом калорії*).

Механічний еквівалент теплоти E є тим множником, який дає змогу переходити від механічних одиниць до теплових.

Із формули (11.1) випливає:

$$E = \frac{A}{Q}. \quad (11.2)$$

Отже, механічний еквівалент теплоти E показує, яку кількість одиниць роботи треба затратити для отримання однієї одиниці теплоти.

Числові значення механічного еквівалента теплоти залежить від вибору одиниць. На практиці механічний еквівалент теплоти виражається звичайно в технічній системі одиниць. Він дорівнює:

$$E = 427 \text{ кГ} \cdot \text{м/ккал} = 4,18 \text{ Дж/кал.}$$

Величину, що обернена до механічного еквівалента теплоти

$$E' = \frac{1}{E}, \quad (11.3)$$

зазвичай називають *термічним еквівалентом роботи*. Він дорівнює $E' = 0,24 \text{ кал/Дж}$.

Механічний еквівалент теплоти відіграє значну роль на практиці. Величину механічного еквівалента теплоти E визначають на досліді шляхом вимірювання значення роботи A та еквівалентної їй кількості теплоти Q .

Існує декілька експериментальних методів визначення механічного еквівалента теплоти. Найпоширеніші два методи:

1. *Калориметричний метод*, в якому система тіл калориметра отримує теплоту за рахунок роботи проти сил тертя;
2. *Електричний метод*, в якому система тіл калориметра отримує теплоту від електричного нагрівача.

Другий метод простіший і точний. Тому саме його застосовують у цій лабораторній роботі.

Опис установки та методики визначення механічного еквівалента теплоти E

Установка для визначення механічного еквівалента теплоти зображена на рис. 2.20. Вона складається з калориметра 1 з водою 2, нагрівника 3, термометра 4, а також електричної схеми з реєстраційними приладами: амперметром A і вольтметром V .

Якщо електричний струм I проходить по провіднику, до кінців якого прикладена відповідна напруга U , упродовж часу τ , то роботу електричного струму A можна знайти за формулою:

$$A = IU\tau. \quad (11.4)$$

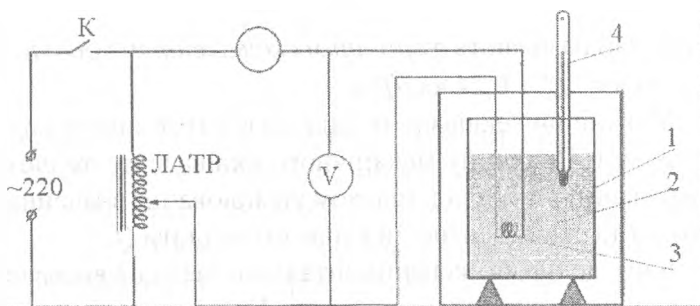


Рис. 2.20. Схема установки: 1 – калориметр; 2 – рідина; 3 – нагрівник; 4 – термометр; К – ключ для вмикання електричної схеми; А – амперметр; V – вольтметр

Із другого боку, кількість теплоти, що віддається струмом калориметру, визначається виразом:

$$Q = (m_1 c_1 + W)(t_2 - t_1), \quad (11.5)$$

де c_1 – питома теплоємність води, m_1 – маса рідини в калориметрі, t_1, t_2 – початкова та кінцева температури рідини, W – водяний еквівалент калориметра. Величина водяного еквівалента калориметра W визначається добутком маси внутрішньої посудини калориметра m_2 на питому теплоємність c_2 того матеріалу, із якого він зроблений:

$$W = m_2 c_2.$$

Нехтуючи втратами тепла в калориметрі, знаходимо у відповідності з формулою (11.2) значення механічного еквівалента теплоти:

$$E = \frac{IU\tau}{(m_1c_1 + m_2c_2)(t_2 - t_1)} \quad (11.6)$$

Під час обчислення E в технічній системі одиниць, тобто в Дж/кал величина струму I має бути виражена в амперах, а напруга U – у вольтах.

У випадку, коли вся електрична енергія йде на нагрівання провідника, залежність між виділеною теплотою та електричною енергією можна описати законом Джоуля-Ленца:

$$Q = E'IU\tau = E'I^2R\tau, \quad (11.7)$$

де Q – кількість теплоти, виділеної струмом у провіднику; R – опір провідника. Тут коефіцієнт E' – *тепловий еквівалент енергії електричного струму* і дорівнює 0,24 кал/Дж.

Порядок виконання роботи

1. Зберіть електричну схему як показано на рис. 2.20, ознайомтесь з ціною поділок та межами діапазонів вимірювання амперметра та вольтметра, що застосовують у цій роботі.
2. За допомогою терезів визначте масу калориметра та робочої рідини (води).
3. Визначте початкову температуру робочої рідини (води).
4. Занурте нагрівальний елемент у калориметр з рідиною.
5. На ЛАТРі виставте напругу порядку 70 В.
6. Увімкніть одночасно живлення електричної схеми та секундомір.
7. Запишіть точні значення I та U .

8. Упродовж 3 хвилин проведіть нагрівання рідини, час від часу перемішуючи її дерев'яною лопаткою.

9. Вимкніть струм, зупиніть секундомір та запишіть покази термометра.

10. Повторіть дослід 3–5 разів.

11. Обчисліть значення механічного еквівалента теплоти за формулою (11.6) (у цій роботі використовуються вода і калориметр з питомими теплоємностями

$$c_1 = 1 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}, \quad c_2 = 0,18 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}, \text{ відповідно).}$$

12. Оцініть похибки вимірювань.

Контрольні запитання

1. Сформулюйте перший закон термодинаміки. Дайте визначення для теплоти, внутрішньої енергії системи та роботи.

2. Розгляньте роботу під час різних термодинамічних процесів.

3. Для чого знаходять механічний еквівалент теплоти?

4. Які Ви знаєте методи визначення механічного еквівалента теплоти?

5. Що таке термічний еквівалент роботи?

6. Запишіть закон Джоуля і Ленца.

7. Як залежить кількість виділеного тепла від опору R ?

Література

1. Савельев И. В. Курс общей физики. Механика. Молекулярная физика. – М., 1997. – 415 с.

2. Попко Ю. М., Князева Л. К. Руководство к практикуму по физике. – М., 1959. – 440 с.

3. Физический практикум. Механика и молекулярная физика. Под редакцией Ивероновой В.И. – М.: Наука, 1967. – С. 190–196.

*Робота № 12.***Визначення густини рідин методом пікнометра***Мета роботи*

Визначити концентраційну залежність густини водних розчинів етилового спирту методом пікнометра та густину твердого тіла.

Прилади:

пікнометр, електронні ваги AD-200, еталонна рідина (дистильована вода), водні розчини етилового спирту різної концентрації, тверде тіло (гирка), нитки, мензурка.

Теоретичні відомості

Пікнометрами називають невеликі посудини різної форми і місткості, всередину яких можна вводити певні об'єми рідини. Пікнометри використовують для визначення густини рідких тіл. Зазвичай пікнометри виготовляються зі скла.

На рис. 2.21 зображено лабораторний пікнометр у вигляді колбочки 1 з притертою пробкою 2. На вузькій частині пікнометра нанесено позначку 3, що відповідає номінальному об'єму пікнометра.

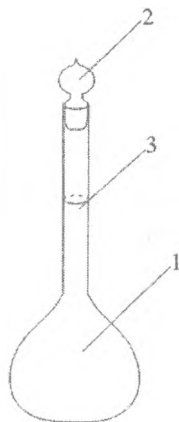


Рис. 2.21. Пікнометр: 1 – колба, 2 – притерта пробка, 3 – позначка номінального об'єму пікнометра

Пікнометр наповнюють рідиною за допомогою піпетки до позначки 3. Заповнюючи пікнометр, треба слідкувати, щоб всередині пікнометра на його стінках не лишалося бульбашок повітря, для цього, під час наповнення пікнометра, рідина має стікати по стінках.

При спеціальних лабораторних дослідженнях із рідини попередньо видаляють розчинене повітря, яке змінює її густину. Для цього досліджувану рідину в склянці розміщують у спеціальну посудину, з якої викачують повітря. За невеликий проміжок часу із рідини починають виділятися бульбашки повітря. Тоді рідину швидко переливають у пікнометр.

Густиною тіла називають фізичну величину, що дорівнює відношенню маси тіла до його об'єму:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (12.1)$$

де m і V – відповідно маса і об'єм тіла.

Вираз (12.1) справедливий лише для однорідних тіл. У неоднорідних тілах густина різних ділянок різна. У цьому випадку обирають малий об'єм ΔV , всередині якого тіло можна вважати однорідним. Тоді

$$\rho = \Delta m / \Delta V.$$

Переходячи до межі, одержимо:

$$\rho = \frac{dm}{dV}. \quad (12.2)$$

Питомаю вагою тіла називають фізичну величину, що чисельно дорівнює відношенню ваги тіла у вакуумі до його об'єму:

$$d = \frac{P}{V}, \quad (12.3)$$

де P – вага тіла у вакуумі.

У загальному випадку

$$d = \frac{dP}{dV}. \quad (12.4)$$

Оскільки $P = mg$, то густина і питома вага зв'язані між собою співвідношенням:

$$d = \rho g. \quad (12.5)$$

Пікнометричний метод ґрунтується на зважуванні досліджуваної речовини, яка займає в пікнометрі відомий фіксований об'єм V . Площа вільної поверхні рідини в пікнометрі дуже мала, що майже виключає випаровування рідини і зменшує поглинання вологи із повітря. При визначенні густини пікнометричним методом можна досягти малих похибок вимірювання (до $\pm 0,0001\%$) із застосуванням високоточних терезів. При точних вимірюваннях густини температура рідини має залишатись строго постійною, що досягається шляхом термостатування рідини.

Існує два основних методи вимірювання густини рідини за допомогою пікнометра – абсолютний та відносний. Перший займає менше часу, але застосовується лише тоді, коли об'єм пікнометра V , в якому міститься рідина, є відомим. Якщо ж об'єм пікнометра не відомий (але фіксований), то застосовують відносний метод.

При використанні **абсолютного методу** вимірювання густини ρ користуються безпосередньо формулою (12.1), підставляючи відому масу рідини m , що міститься у відомому об'ємі V .

При використанні **відносного методу** визначення густини застосовують формулу (12.1) до двох різних речовин і беруть відношення ρ_2/ρ_1 . Якщо зважування рідин здійснювалось в однакових об'ємах, відношення густин двох

рідин дорівнюватиме $\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{m_2}{m_1}$, звідки

$$\rho_2 = \frac{m_2}{m_1} \rho_1. \quad (12.6)$$

Отже, під час застосування відносного методу знаходять густину невідомої рідини ρ_2 , використовуючи табличне значення густини еталонної рідини ρ_1 і визначаючи експериментально маси досліджуваної m_2 та еталонної m_1 рідин у деякому певному фіксованому об'ємі V . Для цього виконують три зважування: пустого пікнометра, пікнометра, наповненого еталонною рідиною, пікнометра, наповненого досліджуваною рідиною.

Для одержання точніших значень густини слід враховувати, що у повітрі на зважуване тіло і на гирі діє виштовхувальна сила Архімеда, що призводить до уявного зменшення ваги. Розглянемо це зменшення докладніше для зважування на аналітичних терезах, що мають дві шальки, та електронних, що мають одну шальку.

1. Зважування на аналітичних терезах

1. Зважування пустого пікнометра

Поставимо на ліву шальку терезів пустий пікнометр та зрівноважимо його гирями. При рівновазі терезів сили, що діють на ліву і праву шальку, рівні.

На ліву шальку діє сила F_0 , що дорівнює вазі пікнометра в повітрі:

$$F_0 = P_{\text{ткн}} - F_{\text{А,скла}} = P_{\text{ткн}} - V_{\text{скла}} \rho_{\text{пов}} g,$$

де $P_{\text{ткн}}$ – вага пікнометра в пустоті; $F_{\text{А,скла}}$ – сила Архімеда, що діє на порожній пікнометр; $V_{\text{скла}}$ – об'єм скла, із якого виготовлений пікнометр; $\rho_{\text{пов}}$ – густина повітря.

Оскільки

$$V_{\text{скла}} = P_{\text{ткн}} / \rho_{\text{скла}} g,$$

то

$$F_0 = P_{\text{ткн}} (1 - \rho_{\text{пов}} / \rho_{\text{скла}}).$$

На праву шальку при рівновазі діє сила F'_0 , що дорівнює

$$F'_0 = P_0 - F_{A, \text{гир}} = P_0 - V_{\text{гир}} \rho_{\text{пов}} g,$$

де P_0 – вага гирок у пустоті; $F_{A, \text{гир}}$ – сила Архімеда, що діє на гирі; $V_{\text{гир}}$ – об'єм гир; $\rho_{\text{пов}}$ – густина повітря.

Оскільки

$$V_{\text{гир}} = \frac{P_0}{\rho_{\text{гир}} g},$$

де $\rho_{\text{гир}}$ – густина гир, то $F'_0 = P_0 \left(1 - \frac{\rho_{\text{пов}}}{\rho_{\text{гир}}} \right)$.

Умова рівноваги $F_0 = F'_0$ запишеться у вигляді:

$$P_{\text{тисл}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{пов}}}{\rho_{\text{скла}}} \right) = P_0 \left(1 - \frac{\rho_{\text{пов}}}{\rho_{\text{гир}}} \right). \quad (12.7)$$

2. Зважування пікнометра, наповненого дистильованою водою

Наповнимо пікнометр дистильованою водою з густиною ρ_1 до позначки $З$, що вказує на об'єм V , і зважимо. Умова рівноваги терезів:

$$P_{\text{тисл}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{пов}}}{\rho_{\text{скла}}} \right) + (V \rho_1 g - V \rho_{\text{пов}} g) = P_1 \left(1 - \frac{\rho_{\text{пов}}}{\rho_{\text{гир}}} \right) \quad (12.8)$$

де $V \rho_1 g$ – вага води в пустоті; $V \rho_{\text{пов}} g$ – виштовхувальна сила, що діє збоку повітря на воду в об'ємі V ; P_1 – вага пікнометра з водою в пустоті.

3. Зважування пікнометра, наповненого досліджуваною рідиною

Наповнимо пікнометр досліджуваною рідиною, густиною якої ρ_2 , до позначки $З$ і зважимо. Умова рівноваги аналітичних терезів:

$$P_{\text{нов}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{нов}}}{\rho_{\text{скла}}} \right) + (V\rho_2 g - V\rho_{\text{нов}} g) = P_2 \left(1 - \frac{\rho_{\text{нов}}}{\rho_{\text{вир}}} \right), \quad (12.9)$$

де $V\rho_2 g$ – вага рідини в пустоті; $V\rho_{\text{нов}} g$ – виштовхувальна сила, що діє збоку повітря на досліджувану рідину в об'ємі V .

Віднімаючи вираз (12.7) із (12.9) та із (12.8) і розділивши одержані результати один на один, маємо:

$$\frac{\rho_2 - \rho_{\text{нов}}}{\rho_1 - \rho_{\text{нов}}} = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0},$$

звідки значення густини досліджуваної рідини дорівнюватиме:

$$\rho_2 = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} (\rho_1 - \rho_{\text{нов}}) + \rho_{\text{нов}} \quad (12.10)$$

або

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} (\rho_1 - \rho_{\text{нов}}) + \rho_{\text{нов}},$$

де M_0 , M_1 , M_2 – маса пікнометра, маса пікнометра з водою, маса пікнометра з досліджуваною рідиною.

Враховавши, що $m_1 = (M_1 - M_0)$ – маса еталонної рідини (води) в об'ємі V , а $m_2 = (M_2 - M_0)$ – маса досліджуваної рідини в об'ємі V , одержимо:

$$\rho_2 = \frac{m_2}{m_1} (\rho_1 - \rho_{\text{нов}}) + \rho_{\text{нов}} \quad \text{або} \quad \rho_2 = \frac{m_2}{m_1} \rho_1 + \Delta\rho, \quad (12.11)$$

де $\Delta\rho = \rho_{\text{нов}} \frac{m_1 - m_2}{m_1}$ – поправка на втрату ваги в повітрі.

Отже, у формулі (12.11) врахована поправка $\Delta\rho$ на втрату ваги досліджуваної рідини в повітрі. Густину повітря беруть із довідникових таблиць. Якщо $\rho_{\text{нов}} \ll \rho_1, \rho_2$, то формула (12.11) набуває вигляду (12.6).

За постійної роботи з пікнометром зручно визначити заздалегідь його постійні, тобто масу M_0 і об'єм V , щоб надалі проводити лише зважування наповненого пікнометра до мітки $З$ для визначення маси досліджуваної рідини. Для визначення маси пікнометра використовують ваги. Визначення внутрішнього об'єму пікнометра V можна здійснити за допомогою шприців з точними поділками в см^3 , або бюреток, заповнюючи через них пікнометр рідиною. Можна також заповнити пікнометр до позначки рідиною з відомою густиною ρ , і визначити масу цієї рідини m , тоді: $V = \frac{m}{\rho}$.

II. Зважування на електронних терезах

1. Зважування пустого пікнометра

Якщо поставити на шальку терезів пустий пікнометр, то на цю шальку діятиме сила $F_{\theta, ел}$

$$F_{\theta, ел} = P_{нікн} - F_{А, скла} = P_{нікн} - V_{скла} \rho_{пов} g,$$

де $P_{нікн}$ – вага пікнометра в пустоті; $F_{А, скла}$ – сила Архімеда, що діє на саме тіло пікнометра; $V_{скла}$ – об'єм тіла пікнометра, $\rho_{пов}$ – густина повітря.

Оскільки

$$V_{скла} = P_{нікн} / \rho_{скла} g,$$

то

$$F_{\theta, ел} = P_{нікн} (1 - \rho_{пов} / \rho_{скла}). \quad (12.12)$$

2. Зважування пікнометра, наповненого дистильованою водою

Під час зважування пікнометра з дистильованою водою на шальку діятиме сила $F_{l, ел}$

$$F_{l, ел} = P_{нікн} \left(1 - \frac{\rho_{пов}}{\rho_{скла}} \right) + (V \rho_l g - V \rho_{пов} g), \quad (12.13)$$

де $V\rho_1g$ – вага води в пустоті; $V\rho_{нов}g$ – виштовхувальна сила, що діє з боку повітря на воду в об'ємі V .

3. Зважування пікнометра, наповненого досліджуваною рідиною

Під час зважування пікнометра з досліджуваною рідиною на шальку терезів діятиме сила $F_{2,ел}$

$$F_{2,ел} = P_{пикн} \left(1 - \frac{\rho_{нов}}{\rho_{скла}} \right) + (V\rho_2g - V\rho_{нов}g), \quad (12.14)$$

де $V\rho_2g$ – вага рідини в пустоті; $V\rho_{нов}g$ – виштовхувальна сила, що діє з боку повітря на досліджувану рідину в об'ємі V .

Віднімаючи вираз (12.12) із (12.14) та із (12.13) і, розділивши одержані результати один на один, маємо:

$$\frac{\rho_2 - \rho_{нов}}{\rho_1 - \rho_{нов}} = \frac{F_{2,ел} - F_{0,ел}}{F_{1,ел} - F_{0,ел}},$$

звідки значення густини невідомої рідини дорівнюватиме:

$$\rho_2 = \frac{F_{2,ел} - F_{0,ел}}{F_{1,ел} - F_{0,ел}}(\rho_1 - \rho_{нов}) + \rho_{нов} \quad (12.15)$$

або $\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0}(\rho_1 - \rho_{нов}) + \rho_{нов}$,

де M_0 , M_1 , M_2 – маса пікнометра, маса пікнометра з водою, маса пікнометра з досліджуваною рідиною.

Врахувавши, що $m_1 = (M_1 - M_0)$ – маса еталонної рідини (води) в об'ємі V , а $m_2 = (M_2 - M_0)$ – маса досліджуваної рідини в об'ємі V , одержимо:

$$\rho_2 = \frac{m_2}{m_1}(\rho_1 - \rho_{нов}) + \rho_{нов}. \quad (12.16)$$

Отже, у формулі (12.16) врахована поправка на втрату ваги досліджуваної рідини в повітрі. Густину повітря беруть із довідникових таблиць. Якщо $r_{\text{нов}} \ll r_1, r_2$, то формула (12.16) набуває вигляду (12.6).

У цій лабораторній роботі застосовують для зважування електронні ваги AD-200.

Опис електронних ваг AD-200

Лабораторні електронні ваги AD 200 використовують для проведення високоточних зважувань у лабораторних умовах фізичних тіл з максимальною масою 200 грамів.

Принцип дії ваг полягає у вимірюванні електричного струму електродинамічної котушки, який під час урівноваження котушкою сили тиску вантажу на шальку є пропорційним до маси зважуваного тіла. Сигнал з датчика подається на електронний пристрій ваг, який здійснює обробку цього сигналу і подає дані у одиницях маси на цифровий екран.

Порядок роботи з електронними вагами AD-200

1. Виставити шальку ваг горизонтально за допомогою гвинтів у ніжках приладу та пухирця-індикатора, що знаходиться на корпусі ваг.

2. Увімкнути блок живлення ваг до мережі і натиснути кнопку ввімкнення на корпусі ваг.

3. Помістити зважуване тіло в центрі шальки ваг.

4. Знімати покази можна лише після появи стабільних значень на екрані ваг.

5. Дані ваги дають змогу автоматично віднімати вагу тари. Для цього треба встановити на шальку пусту тару і натиснути кнопку тарування ($\rightarrow T \leftarrow$). Під час наступних зважувань вантажу в тарі на екран виводитиметься значення маси вантажу без маси тари.

Примітка:

Під час роботи з вагами заборонено:

1. Натискати на шальку ваг рукою.
2. Перевантажувати ваги більше ніж на 20 грамів (тобто 10 % від $m = 200$ г).
3. Кидати зважуване тіло на шальку.
4. Зважувати намагнічені матеріали.
5. Спиратися під час зважування на стіл, де встановлені ваги.

Порядок виконання лабораторної роботи**1. Визначення концентраційної залежності густини водних розчинів спирту**

1. Встановіть горизонтальне положення ваг за допомогою гвинтів у ніжках і пухирця-індикатора.
2. Помістіть пустий пікнометр в центрі шальки та натисніть кнопку тарування ($\rightarrow T \leftarrow$).
3. Зважте пікнометр, наповнений дистильованою водою до позначки 3. Температуру води попередньо виміряйте.
4. Розрахуйте густину води за формулами (12,1) та (12,16) (густину повітря розрахуйте із питомої ваги повітря за даними таблиці, яку подано в додатку № 3.).
5. Почергово зважте пікнометр, наповнений водними розчинами етилового спирту різної концентрації.
6. Розрахуйте густину розчинів спирту за відносним методом, беручи дистильовану воду за еталонну рідину.
7. Побудуйте графік концентраційної залежності густини розчинів спирту.
8. Оцініть значення похибок експериментів.

II. Визначення густини твердого тіла

1. Виміряйте об'єм твердого тіла (гирки) за допомогою мензурки з водою.
2. Зважте гирку, попередньо знявши функцію тарування на вагах.
3. Розрахуйте густину металу, з якого вироблена гирка, за абсолютним методом.
4. Оцініть значення похибок.

Контрольні запитання

1. Яка різниця між густиною і питомою вагою? В яких одиницях вимірюються ці величини?
2. Які переваги абсолютного та відносного методів визначення густини рідин методом пікнометра? Який з цих методів точніший?
3. Як можна збільшити точність вимірювання густини?
4. Чи можна нехтувати поправкою на густину повітря у цій лабораторній роботі?
5. Як залежать густини рідини та її насиченої пари від температури? (Зобразіть графічно).
6. Напишіть формули температурної залежності для різниці та півсуми густин рідини та насиченої пари.
7. Що таке гравітаційний ефект поблизу критичної точки рідини? Які Ви знаєте експериментальні методи дослідження гравітаційного ефекту?
8. Що таке критичний індекс β кривої співіснування та чому дорівнює його теоретичне та експериментальне значення?

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 275, 352–371.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – С. 452–464.
3. Общий физический практикум / под ред. Матвеева А. Н. – М.: МГУ, 1991. – 272 с.
4. Сивухин Д. В. Общий курс физики: В 3 т. – Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 417–424.
5. Чолпан П. Ф., Гаркуша Л. Н. Экспериментальные методы определения плотности жидкостей: Методические рекомендации для студентов физических специальностей вузов. – К., 1987. – 20 с.
6. Радченко И. В. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1965. – С. 422–427.
7. Физический практикум. Руководство к практическим занятиям по физике / под ред. Ивероновой В. И. – М.: Гостехиздат, 1955. – С. 67–70.

*Робота № 13.***Визначення молярної теплоти розчинення солі***Мета роботи*

Визначити молярну теплоту розчинення карбонату натрію $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (питна сода) та мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом калориметрії.

Прилади та матеріали:

наважки солей (карбонату натрію та мідного купоросу), дистильована вода, терези, посудина об'ємом 0,5 л, термостат, термометр ртутний, паличка для перемішування, секундомір, електричний нагрівник, штатив.

Теоретичні відомості

Розчинення твердої речовини (солі) в рідині складається з двох процесів: плавлення (руйнування кристалічної ґратки твердої речовини) та змішування двох рідин. Перший процес відбувається із поглинанням теплоти і називається ендотермічним, а другий може бути екзотермічним із виділенням теплоти, якщо в результаті взаємодії утворюються гідратовані йони, або ендотермічним, якщо розчиняються гідрати. Результуючий тепловий ефект розчинення може бути позитивним чи негативним, залежно від того, які процеси переважають, екзотермічні чи ендотермічні.

Процес розчинення відбувається, доки не встановлюється рівновага між розчином і речовиною, що розчиняється. Розчин, у якому досягнуто такої рівноваги, називають *насиченим*.

Важливою термодинамічною характеристикою розчинів є *молярна теплота розчинення* ΔQ – кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час розчинення одного моля речовини у такій кількості розчинника, при якій подальше збільшення його не викликає зміни температури

розчину. Для ідеальних розчинів (коли теплота змішування дорівнює нулеві) молярна теплота розчинення дорівнює молярній теплоті плавлення солі $\lambda_{\text{пл}}$:

$$\Delta Q = \lambda_{\text{пл}} \cdot \nu$$

Молярну теплоту розчинення визначають методом калориметрії.

Із наведеного вище означення випливає, що кількість теплоти ΔQ_1 , що виділяється (поглинається) під час розчинення молей солі, дорівнює

$$\Delta Q_1 = \nu \Delta Q$$

$$\text{З іншого боку, } \Delta Q_1 = C \Delta T_1,$$

де C – теплоємність калориметра з речовиною, що дорівнює кількості теплоти, яку витрачають на нагрівання калориметра з його вмістом на один градус; ΔT_1 – зміна температури розчину після розчинення.

Звідси знаходимо вираз для молярної теплоти розчинення ΔQ :

$$\Delta Q = C \frac{\Delta T_1}{\nu} = C \Delta T_1 \frac{\mu}{m} \quad (13.1)$$

де μ – молярна маса солі; m – маса солі.

Опис установки

Молярну теплоту розчинення ΔQ у цій роботі визначають за допомогою калориметричної установки (рис. 2.22), що складається із скляної посудини I , яка поміщена для теплоізоляції у внутрішній об'єм термостата типу ЛТЖ-0-03 2, який використовують у цій роботі як посудину Дьюара. Крізь отвір у кришці термостата в посудину вставлено ртутний термометр $З$.

Експериментальна робота складається з двох етапів.

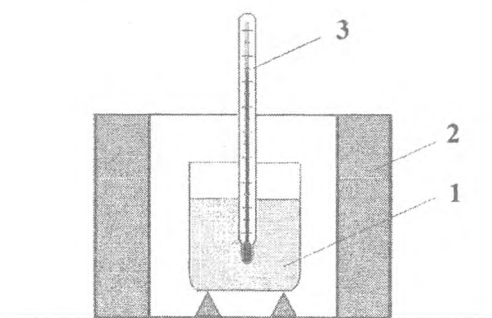


Рис. 2.22. Калориметрична установка:
1 – скляна посудина з розчином; 2 – термостат;
3 – ртутний термометр

Етап I.

Підготувавши в посудині насичений розчин солі, відмічають збільшення (зменшення) температури під час і після розчинення доти, поки температура не перестане збільшуватись (зменшуватись). Записують значення зміни температури ΔT_1 .

Щоб визначити молярну теплоту розчинення ΔQ за формулою (13.1), треба провести етап II досліді для визначення теплоємності C калориметра з розчином.

Етап II.

Посудину 1 з розчином ставлять на металевий диск 2 електричної плитці 3 певної потужності N (рис. 2.23). Термометр 4 опускають у посудину з розчином 1 і закріплюють у штативі 5. Розчин нагрівають на плитці 3 певний час Δt , а тоді зберігають у термостаті до встановлення рівноваги. Записують значення зміни температури ΔT_2 .

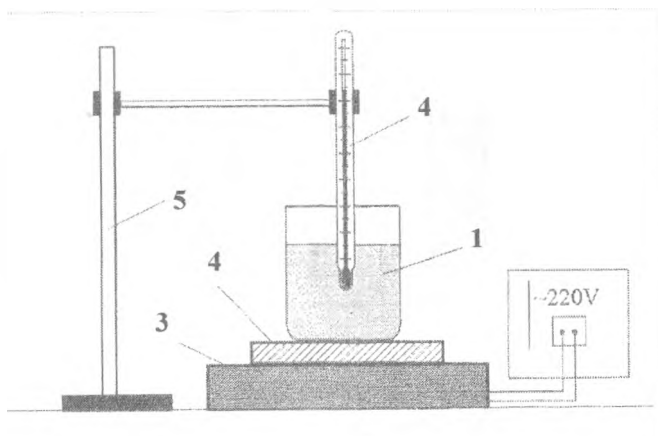


Рис. 2.23. Установка для визначення теплоємності системи: 1 – посудина з розчином; 2 – металевий диск; 3 – електрична плітка; 4 – термометр; 5 – штатив

На етапі II калориметр отримує кількість теплоти $\Delta q = C\Delta T_2$, звідки

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta T}$$

Для електричного нагрівання $\Delta q = N\Delta\tau$, де $\Delta\tau$ – час нагрівання. Звідси

$$C = \frac{N\Delta\tau}{\Delta T_2} \quad (13.2)$$

Підставивши (13.2) в (13.1), отримуємо шукану формулу для розрахунків молярної теплоти розчинення ΔQ :

$$\Delta Q = N\Delta\tau \frac{\mu}{m} \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \quad (13.3)$$

На рис. 2.24 зображено типовий графік часової залежності температури розчину солі, який маємо одержати у результаті виконання роботи з солями, які знижують температуру розчину під час розчинення.

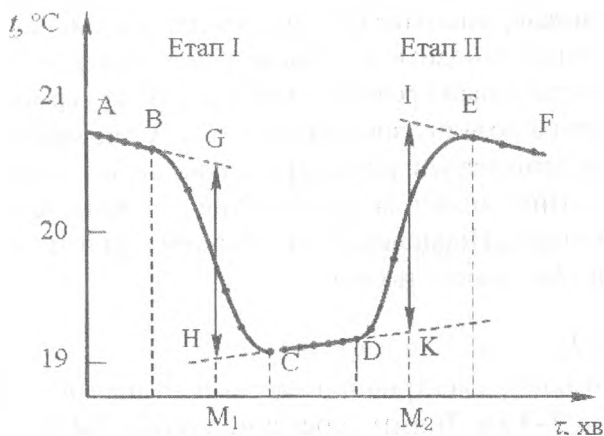


Рис. 2.24. Часова залежність температури калориметра: AB – ділянка зміни температури води; BC – зміна температури під час розчинення солі; CD – ділянка завершення процесу розчинення; DE – етап II розчинення

Порядок виконання роботи

Етап I.

1. У скляну посудину налейте 250 мл дистильованої води, й помістіть її в термостат. Закрийте кришкою термостат і вставте термометра. Ввімкніть секундомір. Через кожну хвилину записуйте температуру води.

Важливо: Секундомір не вимикати до закінчення експерименту! Треба лише фіксувати час, який минув від початку експерименту, і значення температури, що відповідає цьому часові. Вимірювання часу проводять із точністю 5–10 с.

2. Якщо упродовж 5 хв суттєвих температурних відхилень не спостерігається, то відкрийте кришку термостата і насипте в калориметр певну кількість солі. Для мідного купоросу вона становить 9 г, для карбонату натрію – 10 г. Швидко перемішайте розчин і закрийте кришку термостата. Температура розчину знижуватиметься. Слід записувати значення температури щохвилини, поки не встановиться якесь постійне значення температури або воно не почне підвищуватись. Підвищення температури свідчить про недостатню ізольованість системи.

Етап II.

3. Ввімкніть електричний нагрівач та прогрійте його упродовж 2–3 хв. Вийміть посудину з розчином із термостату (рис. 2.22) та поставте її на нагрівач (рис. 2.23). Відмітьте точно на діючому секундомірі час початку нагрівання розчину. Опустіть у посудину термометр так, щоб він не торкався дна, і закріпіть його в цьому положенні за допомогою штативи. Нагрівайте розчин упродовж 5 хв ($\Delta t = 5$ хв) Під час нагрівання розчин слід ретельно перемішувати.

4. Зніміть посудину з нагрівача (рис. 2.23) та помістіть її в термостат (рис. 2.22). Вставте термометр та записуйте значення температури, поки вона не почне знижуватися. Якщо зниження відбулося відразу, то достатньо зняти 2–3 значення з інтервалом у 1 хв, й припинити експеримент.

5. Дані експерименту записати в таблицю:

Таблиця 13.1.

Експериментальні дані

Етапи досліджу			
Етап I. Розчинення солі		Етап II. Нагрівання розчину	
t , °C	τ , хв	t , °C	τ , хв.

Таблиця 13.2.

Вихідні дані

Маса солі, г		Час нагрівання розчину, хв	
Маса води, г		Похибка термометра, К	
Молярна маса солі, г/моль		Похибка вимірювань маси солі, г	
Потужність нагрівника, Вт		Похибка вимірювання часу, с	

6. Побудуйте графік зміни температури з часом упродовж експерименту $t = t(\tau)$. За графіком визначте зміну температури ΔT_1 та ΔT_2 , так, як це показано на рис. 2.24.

Оскільки повністю ізолювати систему не вдається, то температура на стадіях AB , CD та EF (рис. 2.24) все ж змінюється, тому для врахування теплообміну слід екстраполювати відрізок AB праворуч, а CD – ліворуч. Проміжок часу BC ділять навпіл, з точки M_1 проводять перпендикуляр до осі часу. Відрізок HG відповідатиме зміні температури ΔT_1 .

Аналогічно визначте зміну температури ΔT_2 (відрізок IK).

7. За формулою (13.3) обчисліть молярну теплоту розчинення солі ΔQ .

8. Визначте абсолютну та відносну похибку вимірювань.

9. Повторіть пункти 1–8 для другої солі.

Контрольні запитання

1. Чому розчинення солей викликає зміну температури розчину?
2. Від чого залежить тепловий ефект розчинення солі?
3. Що таке молярна теплота розчинення?
4. Суть методу експериментального визначення молярної теплоти розчинення.

Література

1. Гапчин Б. М., Дутчак Я. Й., Френчко В. С. Молекулярна фізика: Лабораторний практикум. – Львів: Світ, 1990.
2. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 515–522.
3. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 285–289.

*Робота № 14.***Спостереження броунівського руху
та визначення числа Авогадро***Мета роботи*

Спостереження молекулярно-кінетичної дії молекул та визначення числа Авогадро.

Прилади та матеріали:

мікроскоп 400–800 кратного збільшення, плівка з ґраткою, предметні скельця, суспензії.

Теоретичні відомості

Безпосереднім експериментальним наочним підтвердженням молекулярного руху та його залежності від температури є броунівський рух.

Англійський ботанік Р. Броун 1827 року спостерігав у мікроскоп безладні неперервні рухи дрібних частинок (спори папороті, що зависли у воді), які не затухають з часом. Інтенсивність броунівського руху зростає з підвищенням температури рідини і зменшенням її в'язкості, а також зі зменшенням діаметра частинки. Дві частинки рухаються в тій самій рідині однаково, якщо форма і розміри їхні однакові. Цей рух не залежить ні від густини, ні від природи речовини частинок.

Спочатку це явище пов'язували з життєвими процесами, але вже сам Броун встановив, що воно властиве частинкам, що мають і органічне, і неорганічне походження. Це вказує на те, що броунівський рух є виявом теплового руху молекул. Броунівський рух – самодовільний. Він існує, не потребуючи ніяких зовнішніх двигунів, і тому вічний. Важко підшукати виразніший приклад незнищуваності, вічності руху. Броунівський рух зумовлений поштовхами, яких зазнають завислі частинки з боку оточуючих молекул,

що перебувають у тепловому русі. Оскільки поштовхи ніколи не зрівноважуються, то завислі частинки здійснюють рухи по складних ламаних лініях (рис. 2.25). Броунівський рух є рухом хаотичним.

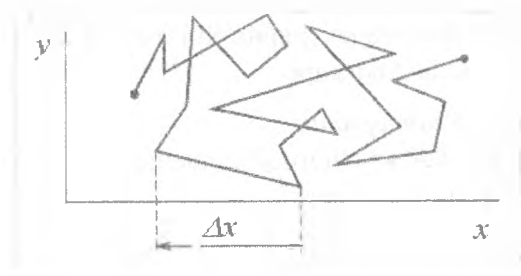


Рис. 2.25. Зміщення броунівської частинки

Попри випадковий характер величини і напрямку сили, що діє на броунівську частинку, хаотичному броунівському руху притаманна певна закономірність, що виражається законом Ейнштейн: якщо спостерігати положення частинки за певні проміжки часу, то *середньоквадратичне зміщення броунівської частинки пропорційне часові, за який відбувається це зміщення*; при цьому коефіцієнт пропорційності залежить від абсолютної температури, в'язкості рідини, радіуса частинки, величин газової сталої R та числа Авогадро N_A .

Отримаємо формулу, що описує цю залежність. Розглянемо проекцію зміщення цієї частинки на довільний напрямок x . Рівняння руху частинки на цьому напрямку, за другим законом Ньютона, матиме вигляд:

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) = F_1 + F_2, \quad (14.1)$$

де m – маса частинки; F_1 – проекція на вісь x результуючої сили від ударів молекул, що перебувають у тепловому русі; F_2 – проекція на цей же напрямок сили опору середовища; зумовленої в'язкістю рідини. За законом Стокса:

$$F_2 = -6\pi r\eta \left(\frac{dx}{dt} \right),$$

де η – коефіцієнт в'язкості рідини; r – радіус частинки. Знак “–” означає, що сила F_2 спрямована проти напрямку руху частинки.

Введемо позначення $b = 6\pi r\eta$ і підставимо значення F_2 у (14.1):

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) = F_1 - b \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (14.2)$$

Помноживши рівність (14.2) на x , одержимо:

$$mx \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right) = F_1x - bx \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (14.3)$$

Враховуючи тотожності

$$x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}$$

і підставляючи їх у (14.3), одержимо:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = F_1x - \frac{1}{2} b \frac{dx^2}{dt}. \quad (14.4)$$

Сила F_1 змінюється і за величиною, і за напрямом, тому запишемо рівняння руху частинки через середні характеристики цього руху:

$$\langle x^2 \rangle, \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle, \langle F_1x \rangle.$$

Середні значення цих величин, які характеризують рух цієї частинки, можна знайти, якщо n разів (n – велике число разів) виміряти відповідні величини однієї й тієї ж частинки за рівні інтервали часу.

З усередненням формули (14.4) враховуємо, що $\langle F_1 \rangle = 0$, $\langle x \rangle = 0$, $\langle F_1 x \rangle = 0$ тому що знаки проекції сили (а також зміщення) у довільний момент часу рівномірні. З рівностей $\langle F_1 \rangle = 0$, $\langle x \rangle = 0$, ще не випливає, що $\langle F_1 x \rangle = 0$. Однак, якщо F_1 і x – незалежні випадкові величини, то $\langle F_1 x \rangle = 0$. У результаті розглянутого усереднення формула (14.4) матиме вигляд:

$$\frac{m}{2} \frac{dl}{dt} - m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = -\frac{bl}{2}, \quad (14.5)$$

$$\text{де } l = \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt}.$$

Другий член лівої частини рівності (14.5) дорівнює подвоєному значенню середньої кінетичної енергії, що припадає на одну ступінь вільності броунівської частинки, тобто за

$$\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT, \text{ де } k = \frac{R}{N_A},$$

$$m \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{RT}{N_A}. \quad (14.6)$$

де T – абсолютна температура середовища; k – стала Больцмана; R – універсальна газова стала; N_A – число Авогадро.

Підставляючи (14.6) в (14.5), отримуємо:

$$\frac{m}{2} \frac{dl}{dt} - \frac{RT}{N} = -\frac{bl}{2}, \quad (14.7)$$

звідки:

$$\frac{dl}{\left(l - \frac{2RT}{N_A b}\right)} = -\frac{bdt}{m}$$

Інтегруючи це рівняння в межах від 0 до t , одержимо:

$$l - \frac{2RT}{bN_A} = Ce^{-\frac{bt}{m}}, \quad (14.8)$$

де C – стала інтегрування.

Якщо час послідовного фіксування частинки досить великий $\left(t \gg \frac{m}{b}\right)$, то можна знехтувати членом, що стоїть у правій частині рівняння (14.8). Тоді:

$$l = \frac{2RT}{bN_A}, \quad (14.9)$$

або:

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{RT}{3\pi r \eta N_A}. \quad (14.10)$$

Інтегруючи рівняння (14.10) (стала інтегрування дорівнює нулеві, бо за $t = 0$ значення $\langle x \rangle = 0$), одержимо вираз для середнього квадратичного зміщення броунівської частинки:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RTt}{3\pi r \eta N_A}. \quad (14.11)$$

звідки значення числа Авогадро дорівнюватиме:

$$N_A = \frac{RTt}{3\pi r\eta \langle x^2 \rangle} \quad (14.12)$$

Отже, знаючи радіус броунівської частинки r , а також середнє значення квадрата зміщення за відповідний інтервал часу t , за формулою (14.12) можна обчислити число Авогадро N_A .

Порядок виконання роботи

1. На старанно протерте предметне скло нанесіть 1–2 краплі води і накладіть прозору плівку з дифракційною ґраткою з шириною смуг приблизно 16 мкм (спосіб отримання термоплівки, на яку “записана” голограма дифракційної ґратки розглядатиметься в оптичному практикумі). Ширина смуг буде вказана під час виконання роботи. Зверху на плівку наносять краплю суспензії і накривають покривним склом. Предметне скло з препаратом покладіть на столик мікроскопа перед об’єктивом і освітіть його за допомогою дзеркала мікроскопа. Сфокусуйте об’єктив так, щоб були виразно видні броунівські частинки.

2. Вибравши для досліді певну частинку, позначте початкове положення її відносно прямих ліній ґратки і вибравши за вісь x узвну пряму, перпендикулярну лініям ґратки, оцінюйте величину проекції зміщення відносно осі x кожні 30 с за допомогою секундоміра. Подібні спостереження можна проводити за різними, але однаковими за розмірами частинками, знаходячи $\langle x^2 \rangle$. Для визначення діаметра частинки оцініть, яку долю поділки займає частинка. Температура препарату дорівнює кімнатній і її визначають термометром з ціною поділки 0,5 К. Коефіцієнт внутрішнього тертя знайдіть із таблиць.

3. За формулою (14.12) розрахуйте число Авогадро N_A .

4. Оцініть абсолютну та відносну похибки визначення числа Авогадро N_A , вважаючи абсолютні похибки визначення r і $\langle x^2 \rangle$ однаковими і рівними 5 мкм.

5. Оцініть величину m/b , вважаючи, що радіус броунівської частинки $r = 0,01$ мм, а густина речовини, з якої виготовлена суспензія, дорівнює густині води (насправді густина цієї речовини трохи більша від густини води).

Примітка. Слід мати на увазі, що отримані результати можуть значно відрізнятися від істинних. Це зумовлене тим, що з притисканням скельцями суспензії, створюється течія, і рух частинок зумовлюється не поштовхами молекул, а течією. Тому значення числа Авогадро, отримане експериментально, може відрізнитись від істинного на порядок. Великі похибки можуть бути пов'язані також із вимірюванням радіуса частинки і проекції довжини шляху, який проходить ця частинка. У цій роботі для спостереження броунівського руху бажано використовувати тверді, зважені у рідині частинки (використовуючи жирні речовини, похибка може збільшуватись).

Під час визначення величини $\langle x^2 \rangle$ намагайтесь уважніше спостерігати за рухом частинки. Бажано виконати велику кількість вимірів цієї величини, щоб зменшити похибку. До того ж, суспензія може нагріватись при освітленні її лампою, тому температуру потрібно вимірювати безпосередньо біля суспензії.

Контрольні запитання

1. Що є причиною броунівського руху?
2. Залишіть рівняння руху броунівської частинки.

3. Що таке число Авогадро? Виведіть робочу формулу для визначення числа Авогадро N_A у цій лабораторній роботі.

4. Як зміниться рух броунівської частинки при: а) зміні її розміру і сталій масі; б) зміні маси і незмінному розмірі частинки?

5. Розкажіть про досліди Перрена по визначенню числа Авогадро.

6. В яких фізичних законах фігурує число Авогадро?

7. Що швидше рухається: молекули чи броунівські частинки? Чим це пояснити?

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Кієво-Могилянська академія”, 2007. – С. 131–134, 165–169.
2. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. Дніпропетровськ. Вид-во Дніпропетровського ун-та, 2004. – С. 132–136.
3. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Ів. Франка, 2003. – С. 115–122.
4. Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальна фізика. Т. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – С. 296–317, 337–339.
5. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – С. 220–226.
6. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 110–115.
7. Физический практикум. Руководство к практическим занятиям по физике. Под ред. Ивероновой В. И. – М.: ГИТТЛ, 1955. – С. 177–184.

Робота № 15.

Визначення відношення теплоємностей $\gamma = C_p/C_V$ повітря за методом стоячих звукових хвиль

Мета роботи

Визначити відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі $\gamma = C_p/C_V$ для повітря за методом стоячих звукових хвиль.

Прилади та обладнання:

трубка Квінке, звуковий генератор ГЗ-34, телефон.

Теоретичні відомості

Для газових середовищ відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі ($\gamma = C_p/C_V$) входить у рівняння адіабатного процесу:

$$PV^\gamma = \text{const} . \quad (15.1)$$

Адіабатним називають процес, який відбувається без обміну теплом з довколишнім середовищем. Саме таким процесом з погляду термодинаміки є процес розповсюдження звукових хвиль у середовищі. Звукові хвилі є поздовжніми хвилями стиснення і розтягу. Швидкість розповсюдження звукових хвиль залежить від пружних властивостей середовища.

Якщо таким середовищем є пружний стрижень, то ця залежність описується формулою:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} , \quad (15.2)$$

де v – швидкість розповсюдження звукової хвилі; E – модуль Юнга; ρ – густина стрижня.

Отже, швидкість звуку пропорційна кореню квадратному із модуля пружності середовища та обернено пропорційна до густини середовища.

За законом Гука тиск на поперечний перетин стрижня дорівнює:

$$P = \frac{F}{S} = E \frac{\Delta L}{L}$$

Якщо поперечним стисненням можна знехтувати, то відносна зміна довжини стрижня дорівнює відносній зміні його об'єму:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{S \Delta L}{SL} = \frac{\Delta V}{V},$$

тоді модуль Юнга дорівнюватиме:

$$E = \frac{P}{\frac{\Delta V}{V}}. \quad (15.3)$$

Якщо розповсюдження звукової хвилі відбувається в газі, який знаходиться в посудині постійного перетину, то збільшення тиску відповідає зменшенню об'єму. Покладаючи зміну тиску dP і об'єму dV нескінченно малими, перепишемо (15.3) у вигляді:

$$E = -\frac{dP}{\frac{dV}{V}} = -V \frac{dP}{dV}. \quad (15.4)$$

У газовому середовищі під час розповсюдження звукових хвиль унаслідок стиснень і розріджень відбувається зміна температури різних ділянок. Для звукових хвиль, що мають високу частоту, температура окремих ділянок за час одного коливання не встигає вирівнятись. Тому процеси короткочасного стиснення і розрідження відбуваються без теплообміну, тобто адіабатно. Адіабатний процес описується рівнянням Пуассона (15.1). Якщо продиференціювати (15.1), одержимо:

$$V^\gamma dP + \gamma V^{\gamma-1} P dV = 0,$$

звідси

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}. \quad (15.5)$$

Підставляючи вираз (15.5) у формулу (15.4), одержимо:

$$E = \gamma P. \quad (15.6)$$

Густина газу ρ можна виразити із рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (15.7)$$

звідки

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}, \quad (15.8)$$

де μ – молярна маса.

Підставляючи (15.6) і (15.8) у формулу (15.2), одержимо:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\frac{P\mu}{RT}}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}},$$

звідки

$$\gamma = \frac{v^2 \mu}{RT}. \quad (15.9)$$

Отже, визначення $\gamma = C_p/C_v$ можна звести до вимірювання швидкості звуку v та абсолютного значення температури повітря T . Швидкість звуку v у цій роботі визначають за методом стоячих хвиль (методом Кундта), температуру повітря T вимірюють термометром.

Розглянемо, як виникають стоячі хвилі в середовищі. Коливання, що виникають у якійсь точці пружного середовища, передаються сусіднім точкам і поступово розповсюджуються в просторі. Передача коливань зумовлюється силами пружності, що виникають завдяки деформації середовища під час його коливання.

Явище розповсюдження коливань у просторі називають хвильовим рухом або хвилею. Під час коливного руху частинки не переміщуються разом із хвилею. Вони лише коливаються біля своїх положень рівноваги і передають рух.

Якщо частинки коливаються вздовж напрямку розповсюдження хвилі, то хвилю називають *поздовжньою*. Якщо коливання частинок відбувається перпендикулярно до напрямку розповсюдження хвилі, то таку хвилю називають *поперечною*. Тип хвиль залежить від пружних властивостей середовища.

У твердих тілах поширення хвиль зумовлено виникненням пружних сил, що викликають і *деформацію розтягу і стиснення* середовища, і *деформацією зсуву*. При деформації розтягу і стиснення в твердому тілі поширюються поздовжні хвилі, при деформації зсуву – поперечні.

Для газів і рідин поняття деформації зсуву не має фізичного змісту, тому в газах та всередині рідин поширюються тільки поздовжні хвилі. (На поверхні рідин можуть існувати поперечні хвилі).

Швидкість розповсюдження хвиль v залежить від властивостей середовища, зокрема від густини ρ , і буде тим меншою, чим більшою буде густина середовища ρ (див. формулу (15.2)).

Найпростішим видом хвилі є *плоска хвиля*, що розповсюджується вздовж одного певного напрямку, а коливання частинок у ній відбувається в площинах, перпендикулярних до напрямку розповсюдження. Якщо коливання

в кожній точці відбувається за гармонічним законом, то таку хвилю називають *плоскою монохроматичною хвилею*.

Для точки з координатою $x = 0$, що коливається з частотою $\omega = 2\pi\nu$, відхилення від стану рівноваги S у момент часу t описується рівнянням:

$$S = a \cos \omega t = a \cos 2\pi\nu t, \quad (15.10)$$

де a – амплітуда коливань.

Цей коливний рух передається вздовж осі X із швидкістю ν . У точку x він переміститься за час $t' = \frac{x}{\nu}$. Коливний рух у момент часу t у точці x відставатиме по фазі від коливного руху в точці $x = 0$ на час t' і, так, описуватиметься співвідношенням:

$$S = a \cos 2\pi\nu(t - t') = a \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{x}{\nu}\right). \quad (15.11)$$

Це і є рівняння плоскої хвилі, що розповсюджується вздовж осі X . Величину $2\pi\nu\left(t - \frac{x}{\nu}\right)$ називають *фазою хвилі*, а віддаль λ , на яку певна фаза коливання розповсюджується за період коливань τ , – довжиною хвилі. Довжина хвилі λ дорівнює віддалі вздовж осі X між частинками, що коливаються в однаковій фазі. За цим визначенням

$$\lambda = \nu\tau. \quad (15.12)$$

Оскільки $\nu = 1/\tau$, то рівняння хвилі набирає вигляду:

$$S = a \cos \frac{2\pi}{\tau} \left(t - \frac{x}{\nu}\right). \quad (15.13)$$

Довжину хвилі можна розглядати як просторовий період. Зазначимо, що частота коливань $\nu = 1/\tau$ не залежить від властивостей середовища, тоді як $\lambda = \nu\tau$ залежить від них, оскільки швидкість звуку різна в різних середовищах.

Звуковими називають коливання тиску з частотами в інтервалі 20–20000 Гц, що сприймаються органом слуху людини. Коли такі коливання розповсюджуються (у газах, рідинах та твердих тілах), їх називають звуковими *хвилями*.

Як і всякому хвильовому процесу поширенню звуку властиве явище *інтерференції*, тобто додавання хвиль. Завдяки інтерференції в кожній точці середовища коливання частинок визначається сумою всіх хвиль, які досягли цієї точки. Окремим випадком інтерференції є додавання двох зустрічних хвиль, які мають *однакові* частоти й амплітуди. У цьому випадку утворюються так звані *стоячі хвилі*.

Хвилю, що поширюється в додатному напрямку осі *OX* можна описати рівнянням:

$$s_1 = A \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right), \quad (15.14)$$

де s_1 – зміщення точки з координатою x у момент часу t ;

A – амплітуда; $\nu = \frac{1}{\tau}$ – частота коливань.

Хвилю, яка поширюється у від'ємному напрямку щодо осі *OX*, можна описати виразом:

$$s_2 = A \cos 2\pi \left(\nu t + \frac{x}{\lambda} \right). \quad (15.15)$$

Завдяки інтерференції (додавання) цих двох хвиль у середовищі утворюється хвиля:

$$S = s_1 + s_2 = 2A \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \cos(2\pi \nu t). \quad (15.16)$$

Аналізуючи вираз (15.16), бачимо, що ті частинки середовища, що віддалені від початку координат на:

$$x = \pm k \frac{\lambda}{2}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.17)$$

коливаються з амплітудою $2A$. Інші частинки середовища, віддалені від початку координат на:

$$x = \pm(2k+1)\frac{\lambda}{4}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \quad (15.18)$$

у коливальному русі участі не беруть у тому розумінні, що в будь-який момент часу для них $S = 0$.

Певні точки середовища з координатами (15.18), де у будь-який момент часу можна знайти нерухомі частинки ($S = 0$), називають *вузлами* стоячої хвилі. На відміну від цього, точки середовища з координатами (15.17), де частинки коливаються з амплітудою, яка дорівнює подвоєній амплітуді доданих коливань, називають *пучностями* стоячої хвилі.

Із рівнянь (15.17) та (15.18) видно, що віддаль між сусідніми вузлами (або сусідніми пучностями) становить $\lambda/2$. З рівнянь (15.17, 15.18) можна обчислити віддаль між сусідніми пучністю та вузлом. Вона становить $\lambda/4$, тобто чверть довжини хвилі.

Стоячі звукові хвилі можна одержати при відбиванні звуку від межі розділу двох середовищ. На межі розділу середовищ при відбитті може утворитися пучність або вузол, залежно від співвідношення густин середовищ обабіч межі.

Якщо середовище, від якого відбивається хвиля, має більшу густину ніж те, в якому вона поширюється, то на межі утворюється *вузол швидкості*. Навпаки, якщо середовище, від якого відбивається хвиля, має меншу густину ніж те, в якому поширюється хвиля, на межі одержимо *пучність* зміщення.

Утворюючи стоячі хвилі в стовпчику повітря, можна визначити швидкість поширення коливань у повітрі і використати це значення для розрахунку відношення теплоємностей $\gamma = C_p/C_v$.

Опис приладу та методу визначення швидкості звуку

Прилад для визначення швидкості звуку в повітрі, який часто називають трубкою Квінке, складається з двох сполучених гумовою трубкою (1) посудин *A* і *B*, що наповнені водою (рис. 2.26). Посудина *A* – скляна циліндрична трубка довжиною 0,95 м та діаметром 2,7 см. Піднімаючи або опускаючи посудину *B*, можна змінювати висоту стовпа повітря в трубці. Джерелом звуку є телефон (4). Його, закріплено зверху над отвором циліндричної посудини *A* та сполучено зі звуковим генератором ГЗ-34 (3). Останній дає змогу змінювати в широких межах частоту звуку, що його випромінює телефон.

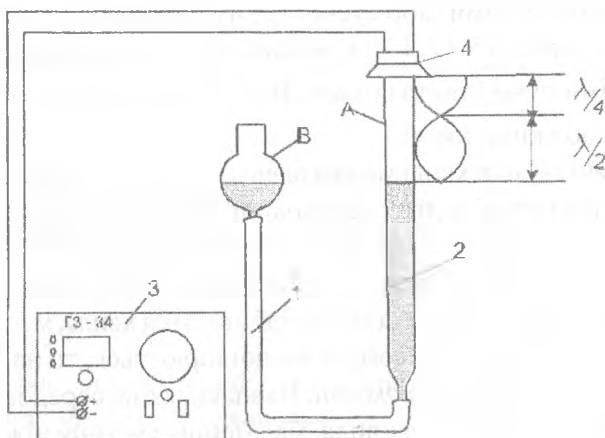


Рис. 2.26. Схема установки: *A*, *B* – скляні посудини; 1 – гумова трубка; 2 – вода; 3 – звуковий генератор; 4 – телефон

Нехай отвір трубки A знаходиться на рівні одного з вузлів стоячої хвилі, тобто довжина стовпа повітря L дорівнює L_k – непарному кратному $\lambda/4$:

$$L_k = (2k + 1) \frac{\lambda}{4}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.19)$$

Така стояча хвиля є результатом власних коливань стовпа повітря над поверхнею води. Для частоти k -го власного коливання (k -го обертону) одержуємо:

$$\nu_k = (2k + 1) \frac{v}{4L_k}, \quad (15.20)$$

де v – швидкість звуку.

Під дією зовнішньої синусоїдальної сили в стовпі повітря виникають вимушені коливання. Їхня інтенсивність має максимум (резонанс), коли частота зовнішньої сили (частота звукового генератора) дорівнює одній з власних частот повітряного стовпа ν_k (15.20).

Половину довжини хвилі вимірюють як відстань між двома суміжними положеннями рівня води, за яких спостерігається найсильніше звучання, за виразом (15.19):

$$L_{k+1} - L_k = \frac{\lambda}{2}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (15.21)$$

Швидкість звуку v визначають за формулою:

$$v = \lambda \nu. \quad (15.22)$$

Порядок виконання роботи

1. Ознайомтесь зі схемою установки (рис. 2.26).
2. Оцініть частоту звуку, довжина хвилі якого не перевищує довжини трубки Квінке ($\lambda_{\text{max}} < L$), а, отже, дає змогу зафіксувати хоча б дві вузлові точки. (У повітрі при кімнатній температурі $v \approx 340$ м/с).

3. Оцініть частоту звуку, довжина хвилі якого на порядок більша від похибки визначення довжини стовпа повітря.

4. Повільно підіймаючи скляну посудину B (рис. 2.26), виміряйте всі довжини стовпа повітря, за яких спостерігається підсилення звуку (резонанс).

5. Повторіть п. 4 не менше 5 разів, не змінюючи частоти ν .

6. Для сусідніх резонансних довжин стовпа обчисліть довжину хвилі λ за виразом (15.21).

7. Повторіть виміри для 3÷5 різних частот. (Бажано, щоб ці частоти знаходились в інтервалі значень, знайдених Вами в п. 2 і п. 3).

8. Занесіть у таблицю результати вимірів λ (у метрах) і значення частот генератора ν (в 1/с).

9. Визначте швидкість поширення звуку в повітрі за кімнатної температури за формулою (15.22).

10. За формулою (15.9) розрахуйте γ та середнє значення цієї величини

11. Проаналізуйте похибки вимірювань.

№	λ , м	ν , с ⁻¹	ν , м/с	$\gamma = \frac{\nu^2 \mu}{RT}$
1.				
2.				

Контрольні запитання

1. Що таке теплоємність термодинамічної системи, молярна теплоємність та питома теплоємність?
2. Виведіть рівняння адіабатичного процесу.
3. Як залежить величина γ від числа ступенів вільності молекул?
4. Класична і квантова теорія теплоємності газів?
5. Чому процес поширення хвиль у повітрі вважається адіабатним?
6. Запишіть рівняння біжучої хвилі. Виведіть рівняння стоячої хвилі.
7. Що таке вузли і пучності стоячої хвилі?
8. Виведіть робочу формулу (15.9) для визначення відношення теплоємностей у цій роботі.

Література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О.Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “Києво-Могилянська академія”, 2007. – С. 35–37, 134–142.
2. Матвеев Ф. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 132–140.
3. Савельев И. В. Курс общей физики. Т. I. Механика. Колебания и волны. Молекулярная физика. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит, 1962. – С. 209–226.
4. Кортнев А. В., Рублев Ю. В., Куценко А. Н. Практикум по физике. – М.: Высшая школа, 1965. – С. 185–192.

Розділ 3

Основні визначення, закони та формули у молекулярній фізиці

Предмет молекулярної фізики

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

Знання внутрішньої будови речовини – це сукупність відомостей про *структурні одиниці* речовини, їхнє взаємне розташування (що коротко називають *структурою речовини*) та взаємодію і *характер руху цих структурних одиниць*.

Структурними одиницями речовин є молекули (можуть бути також і атоми або йони). У молекулярній фізиці не вивчають будову самих молекул і атомів або інших структурних одиниць, а досліджують взаємне розташування цих структурних одиниць, їхню взаємодію та тип теплового руху. Саме ці характеристики зумовлюють макровластивості речовин.

Будь-яка речовина в залежності від умов існування може перебувати у *трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому*. Відповідно, у молекулярній фізиці є розділи, присвячені вивченню фізичних властивостей газів, твердих тіл і рідин.

На рис. 3.1 зображено об'ємну діаграму стану типової однокомпонентної речовини в координатах P - V - T та три її проєкції P - V , P - T , V - T , де P – тиск, V – об'єм, T – температура. Всі можливі стани такої речовини реалізуються на тримірній поверхні. Рівняння цієї поверхні можна подати, як $P = P(V, T)$ або $f(P, V, T) = 0$. Проєкції цієї поверхні на площини (P, V) , (P, T) , та (V, T) називають, відповідно, P - V , P - T , V - T , -діаграмами.

На діаграмах відображені області існування речовини в трьох агрегатних станах – газоподібному, рідкому та кристалічному (твердому), які позначено літерами g , p , та k , відповідно. Фізичні властивості речовини в цих трьох агрегатних станах різні.

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 видні також на проєкціях тривимірної поверхні на площини (P, V) , (V, T) . У випадку проєктування тривимірної поверхні $f(P, V, T) = 0$ на площину (P, T) 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 називають *кривими фазової рівноваги* рідина–газ (OC), кристал–рідина (OB), та кристал–газ (AO).

Поняття фаза і агрегатний стан не тотожні. У термодинаміці, коли мова йде про термодинамічну систему, в якій речовина може перебувати у декількох агрегатних станах, оперують поняттям *фаза*. Якщо система складається із однорідної (або гомогенної) речовини, то кажуть, що вона складається із однієї фази. Якщо система складається із декількох гомогенних частин, що мають між собою поверхню розділу (тобто, якщо система гетерогенна), то кажуть, що вона складається із декількох фаз. Зі зміною умов речовина може переходити із однієї фази в іншу. Процеси, при яких речовина переходить із однієї фази в іншу називають *фазовими переходами*. Типовими фазовими переходами є випаровування і конденсація, плавлення і кристалізація, сублімація і десублімація. Ці процеси відбуваються якщо зміну стану здійснювати шляхом перетину кривих OC , OB , AO . Ці фазові переходи називають *фазовими перехо-*

дами I-го роду. Їхньою характерною особливістю є наявність захованої теплоти переходу $\lambda \neq 0$, стрибкоподібної зміни питомого об'єму, густини, внутрішньої енергії, ентропії.

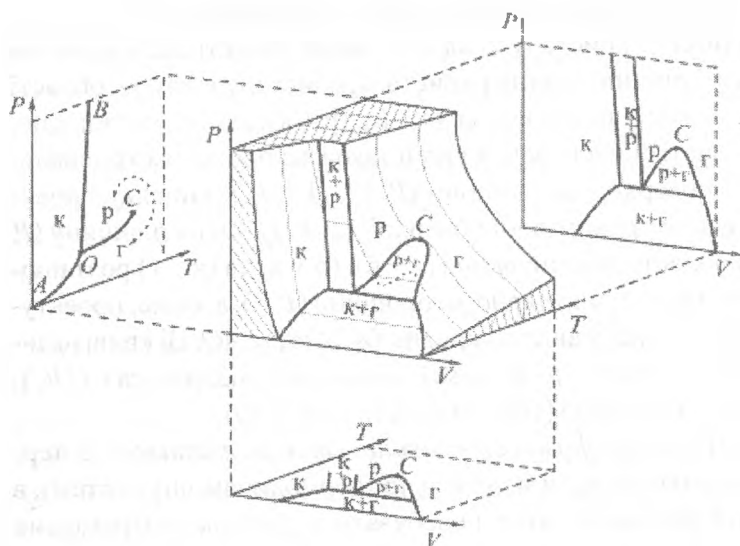


Рис. 3.1. Тривимірна діаграма P, V, T станів однокомпонентної (чи індивідуальної) речовини та проєкції на площини (P, V) , (P, T) , (V, T) , де $к$ – область існування кристалу, $р$ – область існування рідини, $г$ – область існування газу, C – критична точка, O – потрійна точка

За певних умов система може складатись із трьох фаз, які знаходиться у різних агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному. Такі умови реалізуються у потрійній точці O , в якій перетинаються три криві фазової рівноваги.

У кінці кривої фазової рівноваги рідина–газ знаходиться критична точка C . Якщо змінювати тиск P і температуру T

так, щоб послідовність станів “обходила” критичну точку C на діаграмі P - T (див. пунктир на рис. 3.1), то можна здійснити перехід від газу до рідини (і навпаки) неперервно, не спостерігаючи співіснування двох фаз.

Окрім фізичних властивостей речовин в трьох агрегатних станах і фазових переходів у молекулярній фізиці також вивчають: явища переносу, поверхневі явища, критичний стан речовини, розчини і суміші різних речовин, полімери, рідкі кристали.

Все перелічене становить основний зміст молекулярної фізики.

Основна задача молекулярної фізики – знайти взаємозв'язки між макроскопічними властивостями тіл і особливостями протікання макроявищ з мікроскопічними характеристиками тіл.

Щоб розв'язати задачі молекулярної фізики, використовують експериментальні та теоретичні методи.

Вивчення механічних і теплових властивостей тіл здійснюються експериментальними методами із вивчення стисливості, міцності, в'язкості, швидкості і поглинання звуку, теплового розширення, теплоємності, теплопровідності, теплот перетворень тощо.

Вивчаючи взаємне розташування структурних одиниць у речовині, використовують рентгенографію, нейтронографію, електроннографію та низку інших нових структурних методів.

Динаміку руху структурних одиниць вивчають за розсіянням світла, розсіянням повільних нейтронів, за діелектричною та магнітною сприйнятливостях тощо.

Із теоретичних методів використовують метод принципів (постулатів), метод моделей і метод математичних гіпотез. Найяскравішим прикладом використання методу принципів є термодинаміка.

За великої кількості об'єктів використовують методи 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 щодо фізичних об'єктів розвинулись у самостійні розділи теоретичної фізики, але з погляду вивчення природи речовини вони є розділами молекулярної фізики.

Позначення

m – маса довільної кількості речовини;

$m_{\text{ат}}$ – маса одного атому хімічного елементу;

$m_{\text{мол}}$ – маса однієї молекули речовини.

Масу атомів і молекул вимірюють в атомних одиницях маси (а о м). *Атомною одиницею маси* називають масу, що дорівнює 1/12 маси атома ^{12}C (ізотопу вуглецю з масовим числом 12).

$$1 \text{ а о м} = 1,66 \cdot 10^{-22} \text{ кг.}$$

A_r – відносна атомна маса хімічного елементу, що дорівнює відношенню маси атома цього елементу до 1 а о м;

M_r – відносна молекулярна маса речовини, дорівнює відношенню маси молекули цієї речовини до 1 а о м;

$$m_{\text{ат}} = A_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-22} \text{ кг,}$$

$$m_{\text{мол}} = M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-22} \text{ кг.}$$

Кількість речовини вимірюють у молях. Моль – кількість речовини, яка складається із такої кількості молекул, скільки атомів є в 12 г ізотопу вуглецю ^{12}C ;

N_A – постійна (число) Авогадро, кількість молекул у одному молі речовини. $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Молярною масою називають масу одного моля речовини

$$\mu = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а о м.}$$

Молярна маса чисельно дорівнює відносній молекулярній масі M_r вираженій в грамах на моль: $\mu = M_r$ (г/моль).

N – кількість молекул (атомів) у певному тілі (системі);

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu} \text{ – кількість речовини (кількість молів у системі);}$$

темі);

$$N = \frac{m}{\mu} N_A = \nu N_A \text{ – кількість молекул у масі } m \text{ довільної}$$

кількості речовини;

$\mu = m_{\text{мол}} N_A$ – зв'язок молярної маси речовини з масою молекули;

$\mu = 10^{-3} \cdot M_r$ – зв'язок молярної маси з відносною молекулярною масою;

$$m = m_{\text{мол}} N = m_{\text{мол}} N_A \nu = \mu \nu ; m_{\text{мол}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ М ,}$$

$V_{\text{сист}}$ – об'єм речовини (системи);

$$V = \frac{V_{\text{сист}}}{\nu} \text{ – молярний об'єм;}$$

$$\nu = \frac{V}{\mu} = \frac{V_{\text{сист}}}{m} \text{ – питомий об'єм;}$$

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{сист}}} = \frac{\mu}{V} = \frac{1}{\nu} \text{ – густина;}$$

P – тиск газу;

T – абсолютна термодинамічна температура;

$T = 273,15 + t$ – зв'язок між термодинамічною температурною шкалою СІ (Кельвіна) T та Міжнародною шкалою (Цельсія) t °С.

$$\rho_0 = \frac{P_0 \mu}{RT_0} - \text{нормальна густина газу } \rho_0 \text{ за нормальних}$$

умов:

$$P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}, T_0 = 273,15 \text{ К};$$

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{сист}}} = \frac{P\mu}{RT} - \text{густина газу за тиску } P \text{ і температури } T.$$

$N_{\text{л}}$ – число Лошмідта – кількість молекул у 1 м^3 будь-якого газу за нормальних умов:

$$N_{\text{л}} = \frac{P_0}{kT_0} = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

За нормальних умов у 1 м^3 будь-якого газу міститься однакова кількість молекул.

Одиниці СІ: кількість речовини $[v] = \text{моль}$, молярна маса $[\mu] = \text{кг/моль}$, молярний об'єм $[V] = \text{м}^3/\text{моль}$.

3.1. Основи термодинаміки

У термодинаміці вивчають 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)*. Це є істини, що знайдені емпірично (експериментально) і не можуть бути виведені з інших основних начал. Попри емпіричність шляху їхнього одержання, справедливість цих начал абсолютно достовірна.

Термодинаміка є наукою про енергію та її властивості, тому має відношення до всіх розділів фізики та хімії. Начала термодинаміки виконуються незалежно від конкретної при-

роди тіл, з яких складається система. Тому співвідношення між фізичними величинами, які встановлює термодинаміка, мають універсальний характер. Вони однаково застосовні і до молекулярних явищ, і до явищ, що відбуваються у Всесвіті. Фізика, хімія і техніка (парова) розвиваються за допомогою термодинаміки.

3.1.1. Основні поняття термодинаміки

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 – 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.

Рівноважний стан – це такий незмінний з часом стан, який не потребує для свого підтримання будь-яких процесів у оточуючому середовищі. Дослід показує, що ізольована система незалежно від початкових умов приходить у рівноважний стан і самочинно вийти із нього не може.

Нерівноважний стан – це стан, який навіть за фіксованих зовнішніх умов змінюється з часом.

Стаціонарний стан – це стан термодинамічної системи, який не змінюється з часом, але для свого підтримання потребує здійснення певних процесів в оточуючому середовищі.

Нестационарний стан системи – це стан, який у кожному із перерізів досліджуваної системи змінюється з часом.

3. Термодинамічним параметром називають таку макроскопічну властивість системи, яка має об'єктивну міру, тобто її можна охарактеризувати кількісно. Із великої кількості термодинамічних параметрів особливо часто використовують температуру T , об'єм V , тиск P , масу m і густину ρ чи питомий об'єм ν .

Температура T є одним із найважливіших і водночас найскладніших понять у фізиці.

Уявлення про температуру ввійшло в науку через наше сприйняття її як “ступеня нагрятості тіла”. Але це сприйняття суб'єктивне і залежить від теплопровідності тіла, а ступінь нагрятості не є кількісною характеристикою температури.

У термодинаміці температуру визначають як фізичну величину, що характеризує стан термодинамічної рівноваги макроскопічної системи, а різниця температур вказує на напрямок і швидкість теплопередачі від одного тіла до іншого. Фактично у термодинаміці температуру відносять до первісних понять. Температура є макроскопічною характеристикою термодинамічної системи, тому не має сенсу застосовувати її до систем, які складаються з одної або з декількох молекул.

Виміряти температуру безпосередньо не можна. У природі не існує еталону одиниці температури. Її визначають за зміною будь-якої фізичної величини, що однозначно змінюється з температурою. Такими термодинамічними величинами є об'єм, довжина, густина, електричний опір, термоелектрорушійна сила тощо. Щоб знайти температуру тіла, треба мати температурну шкалу.

При побудові температурної шкали вибирають термометричне тіло, його термометричні властивості, реперні

точки (для основних термодинамічних станів) та величину градуса.

Історично спочатку виникли різні *емпіричні шкали температур*: Фаренгейта (1724), Реомюра (1730), Цельсія (1742), за якими кількісна оцінка температури тіла істотно залежала від вибору конструкції термометра, термометричної речовини, вибору термометричного параметра і вибору опорних точок шкали.

Нині використовуються дві температурні шкали.

1. Міжнародна практична температурна шкала (МПТШ–1948) (шкала Цельсія), що градуйована в градусах Цельсія (°C) за двома реперними точками – температурами замерзання і кипіння води при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.), які приймаються відповідно 0°C і 100°C (цей інтервал поділено на 100 рівних частин). Градус стоградусної шкали позначається °C, температура позначається t .

Цю шкалу було встановлено на Дев'ятій Генеральній конференції з мір і ваги 1948 року. Міжнародний комітет із мір і ваги затвердив для цієї шкали ще чотири первинні точки з фіксованими значеннями температури, які було визначено також як температури фазової рівноваги за атмосферного тиску 760 мм рт. ст. між:

- 1). рідкою і газоподібною фазами кисню (киснева точка), $-182,970^\circ\text{C}$;
- 2). рідкою і газоподібною фазами сірки (сірчана точка), $444,60^\circ\text{C}$;
- 3). твердою і рідкою фазами срібла (срібна точка), $960,8^\circ\text{C}$;
- 4). твердою і рідкою фазами золота (золота точка), 1063°C .

На тій же конференції температуру потрійної точки в цій шкалі було прийнято рівною $+0,0100^\circ\text{C}$.

Для інтерполяції температур між основними точками застосовують:

- а). у межах від -190 до 660 °C – платиновий термометр опору;
- б). у межах від 680 до 1063 °C – нормальну платино-платинородієву термопару;
- в) вище за 1063 °C – оптичний пірометр.

2. *Абсолютна термодинамічна шкала температур* (шкала Кельвіна), що широко використовується у наукових дослідженнях, проградуйована в градусах Кельвіна (К). Цю шкалу було затверджено на Десятій Генеральній конференції із мір і ваги 1954 року і визначено за одною реперною точкою – **потрійною точкою води** – температурі, при якій лід, вода і насичена пара при тиску 609 Па ($4,58$ мм рт. ст.) знаходяться у термодинамічній рівновазі. Температурі цієї точки за цією шкалою було присвоєно значення $273,16$ К точно. Градуси абсолютної шкали та стоградусної шкали за величиною однакові, але за нульову точку шкали Кельвіна взято температуру $T = 0$ К, що називають абсолютним **нулем Кельвіна**. Абсолютний нуль температури не є як реперна точка, а є температурою, яка на $273,16$ К нижча від температури потрійної точки води. Температура $T = 0$ К має строго фіксоване положення і її експериментально не визначають. Абсолютний нуль температури принципово є недосяжним, але наблизитись до нього із розвитком експериментальної техніки вдається все ближче і ближче. Найнижча досягнута температура дорівнює $2 \cdot 10^{-8}$ К.

Виходячи із визначення абсолютної термодинамічної шкали і значення температури потрійної точки у стоградусній шкалі, яку прийнято вважати рівною $0,0100$ °C, знаходимо різницю між значеннями температури якогось стану в цих шкалах. Вона становить:

$$273,16 - 0,01^\circ = 273,15^\circ.$$

Звідси температура льодової точки (0 °C) в абсолютній шкалі дорівнює

$$T = 0\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15\text{ }^{\circ} = 273,15\text{ }^{\circ}\text{K},$$

а температура абсолютного нуля в стоградусній шкалі

$$0\text{ }^{\circ}\text{C} - 273,15\text{ }^{\circ} = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Отже, абсолютна термодинамічна температура (T) і температура (t) за Міжнародною практичною температурною шкалою пов'язані співвідношенням:

$$t\text{ }^{\circ}\text{C} = T - 273,15, \text{ при цьому } 1\text{ K} = 1\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Нормальні умови:

$$T_0 = 273,15\text{ K} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}, P_0 = 101325\text{ Па} = 760\text{ мм рт. ст.}$$

У деяких країнах використовують ще емпіричні температурні шкали, зокрема в Великій Британії та США – шкала Фаренгейта ($^{\circ}\text{F}$), у Франції – шкала Реомюра ($^{\circ}\text{R}$). У цих шкалах (як і в шкалі Цельсія ($^{\circ}\text{C}$)) за основні температури прийняті температура танення льоду та кипіння води за нормального тиску. Значення температури за цими шкалами зв'язані співвідношеннями:

$$n\text{ }^{\circ}\text{C} = (1,8n + 32)\text{ }^{\circ}\text{F} = 0,8n\text{ }^{\circ}\text{R}$$

Важливим фізичним змістом термодинамічної температури є те, що вона, за молекулярно-кінетичною теорією, з точністю до постійного множника, співпадає з середньою

енергією теплового руху молекул ($\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$,

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

4. Термодинамічний процес – це будь-яка макроскопічна зміна термодинамічного стану системи. Будь-який термодинамічний процес викликається певними змінами в оточуючому середовищі, які порушують рівновагу між оточуючим середовищем і термодинамічною системою. При протіканні термодинамічного процесу в кожний момент часу термодинамічна система знаходиться в нерівноважному стані. Проте зовнішні умови можуть змінюватись нас-

тільки повільно, що відхиленнями від рівноваги в кожний даний момент часу можна нехтувати. Такий термодинамічний процес можна представляти як послідовність статичних станів, що плавно переходять один у інший. Відповідний термодинамічний процес називають *квазістатичним*. Якщо при квазістатичному процесі відсутні явища тертя або інші якісь процеси, що призводять до непродуктивного розсіяння енергії, то такі процеси називають *квазірівноважними*.

3.1.2. Емпіричні рівняння рівноважних станів розрідженого газу

Головною частиною експериментальної установки для знаходження взаємозв'язку $f(T, P, V, m) = 0$ є циліндр з поршнем, в якому можна вміщувати різну кількість газу. Досліди ставлять із певною фіксованою масою $m = \text{const}$ (наприклад з одним молем).

Стан газу характеризується параметрами P, V, T . Взаємозв'язок між трьома величинами $f(T, P, V) = 0$ шукають, використовуючи незалежні методи вимірювання температури T , тиску P , об'єму V .

Ізопроцес – це процес, при якому один із параметрів стану залишається сталим.

Закон Гей-Люссака (ізобаричний процес, $P = \text{const}$, $m = \text{const}$), рис. 3.2).

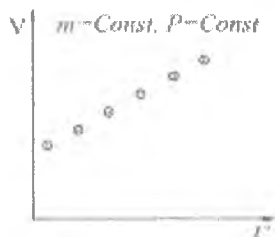


Рис. 3.2. Результати вимірювань об'єму V фіксованої маси ($m = \text{const}$) розрідженого газу при сталому тиску ($P = \text{const}$) і при різних температурах

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273,15} \frac{1}{\text{град}}, \quad V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right).$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad P = \text{const}, \quad m = \text{const}. \quad (3.1)$$

При незмінній масі газу та сталому тиску об'єм газу прямо пропорційний до його абсолютної температури.

$$\text{Для двох станів газу} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

При незмінній масі та сталому тиску густина газу обернено пропорційна до абсолютної температури:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Закон Шарля (ізохорний процес, $V = \text{const}$, $m = \text{const}$) (рис. 3.3).

$$P = P_0(1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273,15} \frac{1}{\text{град}}, \quad P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right).$$

$$\frac{P}{T} = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad m = \text{const}. \quad (3.2)$$

При незмінній масі газу та сталому об'ємі тиск газу прямо пропорційний до його абсолютної температури.

$$\text{Для двох станів газу} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

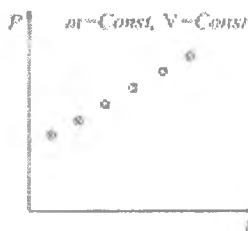


Рис. 3.3. Результати вимірювань тиску P фіксованої маси ($m = \text{const}$) розрідженого газу при сталому об'ємі ($V = \text{const}$) і при різних температурах

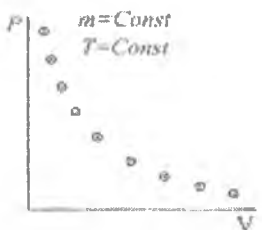


Рис. 3.4. Взаємопов'язані зміни тиску P та об'єму V при фіксованій масі розрідженого газу ($m = \text{const}$) і при незмінній температурі ($T = \text{const}$)

Закон Бойля-Маріотта (ізотермічний процес, $T = \text{const}$, $m = \text{const}$) (рис. 3.4).

$$PV = \text{const}. \quad (3.3)$$

Гіпотетичну речовину, поведження якої точно описується законами Гей-Люссака, Шарля і Бойля-Маріотта, називають *ідеальним газом*.

Закон Клапейрона

$$\frac{PV}{T} = B, \quad (3.4)$$

B – стала величина для даної маси газу.

Закон Менделєєва-Клапейрона для одного моля газу

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

R – універсальна газова стала.

Закон Менделєєва-Клапейрона для довільної маси газу m :

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (3.6)$$

Густина ідеального газу:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu P}{RT}.$$

Числове значення універсальної газової сталої R :

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}}{273,15 \text{ К}} =$$

$$= \frac{1,0013 \cdot 10^5 \text{ (н/м}^3) \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}}{273,15 \text{ К}} = 8,34 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Фізичний зміст константи R легко розкрити, розглядаючи роботу одного моля ідеального газу при його ізобарному розширенні:

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

$$R = \frac{A}{T_2 - T_1}. \quad (3.7)$$

Універсальна газова стала R дорівнює роботі, яку виконує 1 моль ідеального газу при ізобарному нагріванні на один градус.

3.1.3. Внутрішня енергія ідеального газу

Повна енергія термодинамічної системи включає в себе кінетичну енергію механічного руху системи (як цілого) E_k , потенціальну енергію системи в зовнішньому полі E_n та внутрішню енергію U , що залежить від внутрішнього стану системи: $E = E_k + E_n + U$. Внутрішня енергія системи в газоподібному стані визначається:

1. кінетичною енергією хаотичного (теплого) поступального, обертового та коливального руху молекул і взаємодією атомів у молекулах;
2. потенціальною енергією міжмолекулярної взаємодії;
3. енергією електронних оболонок атомів та йонів;
4. енергією руху і взаємодії нуклонів в атомних ядрах.

Внутрішня енергія є однозначною функцією термодинамічного стану системи, тобто в кожному стані система має цілком визначену внутрішню енергію. Внутрішня енергія залежить тільки від температури та зовнішніх параметрів.

Зміна внутрішньої енергії при переході із одного стану в інший не залежить від виду процесу переходу:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

3.1.4. Робота при зміні об'єму системи

При розширенні газ, що знаходиться під поршнем у циліндричній посудині, переміщує поршень на висоту Δh і виконує роботу:

$$\Delta A = F \Delta h = PS \Delta h = P \Delta V,$$

де ΔA – елементарна робота; F – сила, з якою газ діє на поршень.

При зміні об'єму термодинамічної системи від значення V_1 до V_2 виконується робота:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Якщо $A_{12} > 0$, то робота виконується термодинамічною системою над зовнішніми тілами, якщо $A_{12} < 0$, то зовнішні тіла виконують роботу над системою. Робота чисельно дорівнює площі на PV -діаграмі станів, обмеженій віссю V , вертикальними лініями $V = V_1$ і $V = V_2$, а також кривою $P = P(V)$. Як видно із рис. 3.5, із точки 1 в точку 2 можна досягти різними шляхами. При термодинамічних процесах сили, що виконують механічну роботу, не є потенціальними. Отже, робота при термодинамічних процесах залежить від шляху і тому не є функцією стану системи. Відтак для об'єктів термодинаміки не виправдовується закон збереження механічної енергії.

3.1.5. Теплота

Кількість теплоти Q є кількісною мірою зміни внутрішньої енергії системи у процесі теплообміну. Теплообмін чи теплопередача це процес зміни внутрішньої енергії без

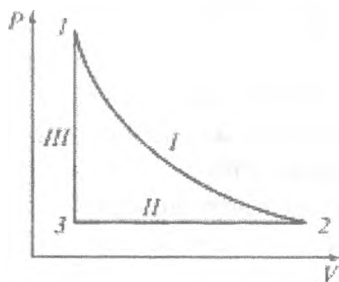


Рис. 3.5. Графічне зображення двох різних термодинамічних процесів, які можна здійснити між точками 1 та 2: I – процес ізотермічного розширення, II – процес ізобарного стиснення, III – ізохорний процес

виконання механічної роботи. Теплопередача може здійснюватись шляхом конвективного теплообміну, теплопровідності або теплообміну через теплове випромінювання.

3.1.6. Перше начало термодинаміки

Перше начало термодинаміки або закон збереження енергії для теплових процесів встановлює кількісне співвідношення при перетворенні енергії з одних видів в інші і його формулюють так:

Приріст внутрішньої енергії системи здійснюється за рахунок тепла, що надано системі, та роботи, виконаної над системою.

$$\Delta U = Q + A. \quad (3.8)$$

У цьому співвідношенні ΔU , Q , A є алгебраїчними величинами, тобто можуть мати і додатні, і від'ємні значення.

У диференціальній формі перше начало термодинаміки має такий вигляд:

$$dU = \delta Q + \delta A, \quad (3.9)$$

де $\delta A = -PdV$ – робота над системою.

Перше начало можна записати ще так:

$$\delta Q = dU + PdV \quad (3.10)$$

і сформулювати:

Теплота, що надається системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на виконання системою роботи проти зовнішніх сил.

dU є повним диференціалом внутрішньої енергії, δQ і δA – елементарні кількості теплоти та робота не є повними диференціалами, бо не є функціями стану і залежать від способу переходу системи з одного стану в інший, тобто є функціями процесу.

Для колового процесу, коли $dU = 0$, справджується рівність $\delta Q = \delta A$, тобто кількість теплоти, що надається системі повністю йде на виконання роботи. Звідси інше формулювання першого начала термодинаміки:

Не можливо побудувати перпетуум мобіле першого роду, тобто машину, яка б виконувала роботу більшу, ніж кількість підведеного тепла.

3.1.7. Теплоємність термодинамічних систем

Теплоємністю термодинамічної системи C називають фізичну величину, що дорівнює кількості теплоти dQ , яку треба надати системі, щоб підвищити її температуру на 1 К:

$$C_{\text{сист}} = \frac{\delta Q}{dt}$$

Питоною теплоємністю c називають теплоємність одиниці маси речовини.

Молярною теплоємністю C називають теплоємність одного моля речовини. Питома і молярна теплоємності пов'язані співвідношенням:

$$c = \frac{C}{\mu}$$

Кількість теплоти Q , яку треба надати тілові маси m , щоб нагріти його від температури T_1 до температури T_2 , дорівнює:

$$Q = cm(T_2 - T_1). \quad (3.11)$$

Найбільше зацікавлення викликають процеси, які проходять при постійному об'ємі ($V = \text{const}$) і постійному тиску ($P = \text{const}$):

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

Молярна теплоємність при постійному об'ємі:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (3.12)$$

Молярна теплоємність при постійному тиску:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU + PdV}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (3.13)$$

Для ідеальних газів:

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

Відповідно,

$$C_P = C_V + R. \quad (1.14)$$

Це співвідношення називають *формулою Майєра*.

3.1.8. Застосування першого начала термодинаміки до описання найпростіших ізопроцесів в ідеальному газі

Описати процес з погляду термодинаміки означає дати відповіді на запитання: 1. Як записується рівняння процесу? 2. Чому дорівнює робота при цьому процесі? 3. Чому дорівнює теплота, надана системі (чи віддана системою)

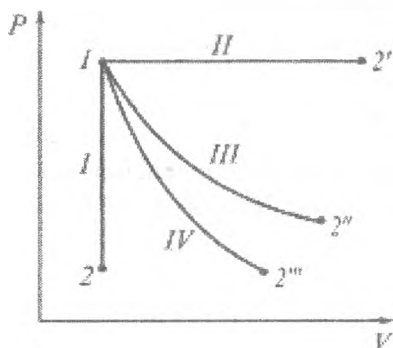


Рис. 3.6. Найпростіші термодинамічні процеси: I – ізохорний, II – ізобарний, III – ізотермічний, IV – адіабатний

в процесі теплообміну? 4. Як змінюється внутрішня енергія системи? 5. Чому дорівнює теплоємність системи при цьому процесі? 6. За рахунок чого виконується робота?

Як замкнуту систему використовуємо один моль ідеального газу. Розглянемо ізопроцеси, що зображені на рис. 3.6.

1. Ізохорний процес ($V = \text{const}$) (лінія I на рис. 3.6)).

1. За визначенням, рівнянням процесу є $V = \text{const}$, або

$$\frac{RT}{P} = V = \text{const},$$

2. Робота при ізохорному процесі:

$$A = \int_1^2 PdV = 0. \quad (3.15)$$

3. Теплоту, яку надано системі в процесі теплообміну при ізохорному процесі, можна описати формулою:

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

4. Зміна внутрішньої енергії відповідно до першого закону термодинаміки $\Delta U = C_V \Delta T$, звідси $U = C_V T + U_0$. Константу U_0 прийнято брати рівною нулевій ($U_0 = 0$ при $T = 0$).

Остаточню для внутрішньої енергії ідеального газу можна записати:

$$U = C_V T.$$

5. Теплоємність $C_V = \text{const}$.

6. При $V = \text{const}$ все підведене тепло йде на збільшення внутрішньої енергії U . Робота системою не виконується.

II. Ізобарний процес ($P = \text{const}$) (лінія II на рис. 3.6).

1. Рівнянням процесу є $P = \text{const}$, а для одного моля ідеального газу це рівняння має вигляд:

$$\frac{RT}{V} = P = \text{const}.$$

2. Одержуючи тепло, система виконує роботу:

$$A = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) = P \left(\frac{RT_2}{P} - \frac{RT_1}{P} \right) = R(T_2 - T_1). \quad (3.16)$$

До речі, звідси видно фізичний зміст $R = \frac{A}{T_2 - T_1}$. Уні-

версальна газова стала R дорівнює роботі, що виконала система під час нагрівання її на один градус в ізобарному процесі.

3. Теплота, яку надано системі, буде:

$$Q = C_P (T_2 - T_1).$$

4. Зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = Q - A = C_P (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1).$$

5. Теплоємність $C_P = C_V + R$ є якась стала величина для ідеального газу.

6. При $P = \text{const}$ все підведене тепло йде на збільшення внутрішньої енергії та виконання роботи.

III. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$) (лінія III на рис.3.6).

1. Рівнянням процесу є: $T = \text{const}$, або для ідеального газу:

$$\frac{PV}{R} = T = \text{const}.$$

2. Роботу, яку виконала система проти зовнішніх сил при певному процесі, обчислюють так:

$$A = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.17)$$

3. Зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0.$$

Внутрішня енергія при $T = \text{const}$ не змінюється, бо вона залежить лише від температури (для ідеального газу).

4. Кількість тепла буде:

$$Q = (U_2 - U_1) + A = 0 + RT \ln \frac{V_2}{V_1} \neq 0.$$

Для здійснення ізотермічного процесу всю систему треба помістити в термостат.

5. Теплоємність $C_T = \frac{\delta Q}{\Delta T} = \infty$, бо $T = \text{const}$.

6. При $T = \text{const}$ робота виконується за рахунок підведеного тепла.

IV. Адіабатний процес ($Q = \text{const}$) (лінія IV на рис. 3.6).
Це процес, що протікає без обміну теплом з оточуючим середовищем ($\delta Q = 0$).

1. Рівняння адіабатного процесу одержують із першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = C_V dT + PdV, \quad C_V dT = -PdV, \quad P = \frac{RT}{V},$$

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV.$$

Це диференціальне рівняння розв'язують методом розділення змінних:

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

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const} - \text{рівняння Пуассона}, \quad (3.18)$$

де $\gamma = C_p/C_V$ - показник адиабати або коефіцієнт Пуассона.

Інші вигляди:

$$PV^{\frac{C_V+R}{C_V}} = \text{const}, \quad PV^{\frac{C_p}{C_V}} = \text{const},$$

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad TP^{\frac{R}{C_p}} = \text{const}. \quad (3.18a)$$

2. Робота, яку виконано 1 молем ідеального газу при адиабатному процесі, буде:

$$\begin{aligned} A &= -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = -\frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{\frac{C_p}{C_V} - 1} V_1^{1-\gamma} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right] = \frac{P_1 V_1}{C_p - C_V} C_V \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \\ &= \frac{P_1 V_1}{R} C_V \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{P_1 V_1}{RT_1} C_V (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1). \end{aligned}$$

(3.19)

3. Як і для всіх процесів $dU = C_V \cdot dT$.

4. $\partial Q = 0$ – за визначенням адіабатного процесу.

5. Теплоємність при адіабатному процесі

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

тобто зміна температури термодинамічної системи відбувається без затрат тепла.

6. Оскільки $\delta Q = 0$, то $\delta A = -dU$, $PdV = -C_V dT$.

Проаналізуємо:

а). Якщо при адіабатичному процесі $dV > 0$ (система розширюється), то $dT < 0$, тобто робота розширення виконується за рахунок внутрішньої енергії і система охолоджується;

б). Якщо при адіабатичному процесі $dV < 0$ (система стискається), то $dT > 0$, робота стиснення виконується за рахунок зовнішніх сил, і система нагрівається.

Отже, при адіабатичному розширенні система виконує роботу за рахунок своєї внутрішньої енергії, тобто охолоджується, якщо ж система адіабатично стискається, то вона нагрівається.

Теплоємності при різних процесах:

$$C_{\delta Q=0} = 0 < C_V < C_P < C_T = \infty.$$

V. Політронічний процес – це ізопроцес, при якому теплоємність тіла є сталою величиною ($C = \text{const}$).

1. Для знаходження рівняння процесу потрібно використати перший закон термодинаміки, в якому $\delta Q = CdT$ і для одного моля ідеального газу записати: $CdT = C_V dT + PdV$. Підставивши $P = RT/V$, розділивши змінні та взявши означений інтеграл, одержуємо:

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

$$TV^{\frac{C_P - C_V}{C_V - C}} = \text{const}, T = \frac{PV}{R}, PV^{\frac{C_P - C_V}{C_V - C}} = \text{const},$$

$$V = \frac{RT}{P}, TP^{\frac{C_P - C_V}{C_V - C}} = \text{const}. \quad (3.20)$$

Позначивши показник політропи $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$, рівняння політропічного процесу одержимо у вигляді:

$$TV^{n-1} = \text{const}, PV^n = \text{const}, PT^{1-n} = \text{const}. \quad (3.21)$$

2. Роботу при політропному процесі обчислюють у той же спосіб, що й для адіабатного процесу. Можна навіть просто скористатись виразами, отриманими для роботи при адіабатному процесі, замінивши в них $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ на

$$n = \frac{C_P - C}{C_V - C}.$$

3. Теплота процесу, за означенням, є $Q = C(T_2 - T_1)$.

4. Для ідеального газу зміна внутрішньої енергії дорівнює $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$. Тому вираз для роботи при політропному процесі можна записати так:

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

5. У випадку ідеального газу теплоємності C_P , C_V , $C_{\infty Q=0} = 0$ і $C_V = \infty$ є сталими величинами. Відповідно чотири раніше розглянуті ізопроекти є окремими випадками політропного процесу.

3.1.9. Колові процеси. Цикли

Коловими процесами або *циклами* називають такі складні процеси, після виконання яких система повертається у вихідний стан.

Коловий процес зображається замкнутою кривою (рис. 3.7). Робота при коловому процесі складається із роботи A_I (площа під кривою $I12$) та A_{II} (площа під кривою $2III$). Ці роботи мають різний знак ($A_I > 0$, $A_{II} < 0$). Тому сумарна робота за цикл дорівнює:

$$A_{ци} = A_I + A_{II} .$$

Розрізняють прямі, зворотні, оборотні та необоротні колові процеси.

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

Оборотний коловий процес (або цикл) – це коловий процес, за якого система при виконанні і прямого, і зворотного процесів повертається у вихідний стан, так що в оточуючому середовищі не залишається ніяких змін. Умовою оборотності є рівноважність усіх наступних станів. Всякий процес, який не задовольняє цим умовам, є *необоротним*.

Реальні процеси є необоротні, в них завжди відбувається дисипація (втрата) енергії (через тертя, теплопровідність тощо). Оборотні процеси – це фізична модель, ідеалізація реальних процесів.

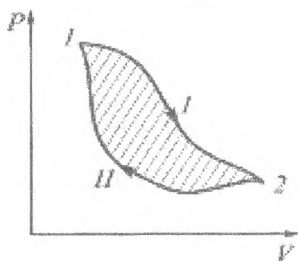


Рис. 3.7. Замкнутий (коловий) процес, який складається з двох не співпадаючих процесів I та II

Теплові машини працюють на основі застосування колових процесів. Теплова машина складається із трьох елементів: робочого тіла, нагрівника та холодильника. Тепло Q_I що одержує тіло, вважають додатним ($Q_I > 0$). Тепло, віддане холодильнику Q_{II} , вважають від'ємним ($Q_{II} < 0$).

3.1.10. Друге начало термодинаміки

Розрахуємо роботу циклу, що зображений на рис. 3.7. За першим началом термодинаміки запишемо:

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

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

Додаємо ці дві рівності. Одержимо:

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

Це означає, що $A_{II} = A_I - A_{II} = (Q_I - Q_{II})$.

Робота A_{II} , яку виконує теплова машина за один цикл, дорівнює різниці теплот, які робоче тіло одержало від нагрівника і віддало холодильнику.

Отже, в корисну роботу A_{II} перетворюється не все тепло Q_I , що одержане робочою речовиною. За визначенням коефіцієнт корисної дії (ККД) дорівнює:

$$\eta = \frac{A_{II}}{Q_I} = \frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} = \frac{Q_{II} - Q_x}{Q_I}. \quad (3.22)$$

Що повніше Q_I перетворюється в роботу (тобто що менше Q_x), то вигіднішою є машина.

Віддача частини тепла Q_x холодильнику є необхідною умовою виконання роботи, але тоді $A_{II} < Q_x$ і $\eta < 1$.

Коефіцієнт корисної дії циклу менший від одиниці в принципі, а не через недоліки теплової машини. Ця специ-

фіка була встановлена на досліді, і цей дослідний факт був зведений в друге начало термодинаміки.

Теплоту ніколи не можна повністю перетворити в роботу.

Другий закон термодинаміки має декілька різних формулювань.

Планк запропонував формулювання:

“Для побудови термодинамічного циклу, крім нагрівача, обов'язково потрібний холодильник.”

Томсон (лорд Кельвін) ту ж саму думку висловив словами:

“Неможливо побудувати перпетуум мобіле (вічний двигун) другого роду, тобто циклічну теплову машину, яка б повністю перетворювала тепло в роботу.”

Клаузіус запропонував формулювання як твердження:

“Неможливий самочинний перехід внутрішньої енергії (деколи кажуть теплоти) від холоднішого тіла до теплішого.”

3.1.11. Цикл Карно

Найефективніший цикл теплової машини винайшов Карно. Він складається з чотирьох елементарних процесів: двох ізотермічних (12 та 34) і двох адіабатних процесів (23 та 41) (рис. 3.8).

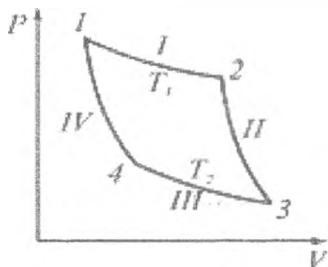


Рис. 3.8. Цикл Карно, який складається з двох ізотермічних процесів і двох адіабатних

Ознака замкнутості циклу Карно з ідеальним газом:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{або} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

Робота одного циклу:

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

$$\text{Надана теплота } Q_1 = A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\begin{aligned} \eta_{\text{цк}} &= \left(RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \right) / RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_H - T_X}{T_H} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Для циклу Карно ККД визначається тільки температурами нагрівача та холодильника і завжди менший від одиниці.

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

$$\varepsilon_X = \frac{|Q_X|}{|A|} = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_X}{T_H - T_X} \quad (3.24)$$

Значення цього коефіцієнту може бути значно більшим від одиниці, якщо різниця температур ($T_H - T_X$) мала. Якщо значення T_X прямує до нуля, то коефіцієнт ε_X прямує до нуля.

3.1.12. Теореми Карно

Карно довів дві теореми:

Перша теорема Карно: ККД теплової машини, що працює за циклом Карно, залежить лише від температур T_1 нагрівника та T_2 холодильника, але не залежить від влаштування машини, а також від виду робочої речовини.

Із цієї теореми випливає, що можна побудувати термодинамічну шкалу температур, яка не залежить від термодинамічних властивостей використаної робочої речовини.

Друга теорема Карно: ККД будь-якої теплової машини не може бути більшим від ККД ідеальної машини, що працює за циклом Карно з тими ж значеннями температур нагрівника і холодильника.

Ця теорема встановлює верхню межу ККД теплової машини.

3.1.13. Теплові машини, холодильні машини і теплові насоси

Тепловою машиною (тепловим двигуном) називають пристрій, в якому внутрішня енергія палива перетворюється в механічну роботу. Тепловий двигун, в якому робочі частини періодично повертаються в початковий стан, називають *періодично діючим тепловим двигуном*. Принцип дії теплового двигуна зображено на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Схема зміни внутрішньої енергії та каналів її перетворень при роботі теплової машини

Умови роботи теплового двигуна:

1. Наявність робочого тіла (пари, газу), яке розширюючись, здійснює механічну роботу, тобто перетворює внутрішню енергію в механічну;

2. Робочий процес має бути коловим процесом;

3. Наявність нагрівача та холодильника. У нагрівача температура вища, ніж у робочого тіла, а в холодильника – нижча, ніж у робочого тіла.

Від нагрівача з температурою T_1 за цикл віднімається кількість теплоти Q_1 , а холодильнику з температурою T_2 за цикл передається кількість теплоти Q_2 , при цьому виконується робота $A = Q_1 - Q_2$. Коефіцієнт корисної дії двигуна:

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

Щоб ККД дорівнював 1, треба, щоб $Q_2 = 0$, або $Q_1 = \infty$, а це не можливо.

Ідеалізований цикл парової машини (цикл Ренкіна) зображено на рис. 3.10.

Боротьба за зменшення конструктивних втрат тепла шляхом скорочення відстані між нагрівачем і робочим циліндром, намагання підвищити температуру у нагрівачі привели, в решті решт, до суміщення джерела тепла з робочим циліндром. Так виникли *двигуни внутрішнього згорання*. Значне поширення одержали бензинові чотиритактні

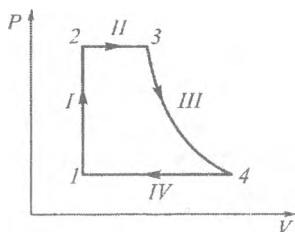


Рис. 3.10. Цикл Ренкіна – ідеалізований цикл парової машини

двигуни, що працюють за циклом *Отто* (рис. 3.11, а) і за циклом *Дизеля* (рис. 3.11, б).

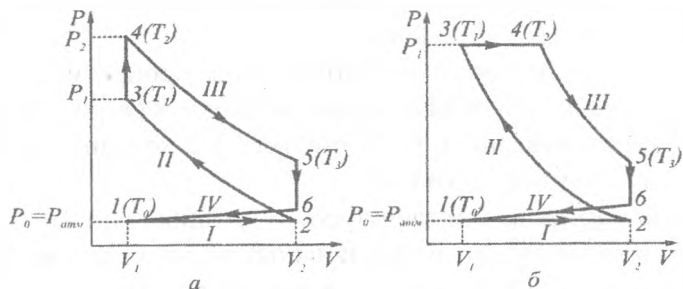


Рис. 3.11. Цикли двигунів внутрішнього згорання:
 а) цикл *Отто* чотиритактного бензинового двигуна;
 б) цикл двигуна *Дизеля*

Тактом у двигуні називають рух поршня в циліндрі із одного крайнього положення в інше, тобто зліва направо або справа наліво, як зображено на рис. 3.11.

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

Теплова машина, будучи запущеною в зворотному напрямку, забирає за допомогою одержаної зовні механічної роботи тепло від холодильника і передає це тепло нагрівачу разом з перетвореною в тепло роботою. Залежно від конструктивних особливостей, відповідні пристрої називають або *холодильними машинами*, або *тепловими насосами*.

У холодильній машині теплоємність холодильника набагато менша за теплоємність нагрівача. Таке співвідношення теплоємностей приводить до того, що робота машини призводить до зниження температури холодильника за майже незмінної температури 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 :

$$\varepsilon_X = \frac{Q_X}{A} = \frac{Q_H - A}{A} = \frac{Q_H}{A} - 1 = \frac{1}{\eta} - 1. \quad (3.25)$$

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

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

$$\varepsilon_H = \frac{Q_H}{A} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_X} = \frac{1}{\frac{Q_H - Q_X}{Q_H}} = \frac{1}{\eta}. \quad (3.26)$$

Очевидно, що ефективність теплового насоса завжди більша від одиницю.

Холодильні машини широкого використовують в науці, техніці, побуті. А ось складність конструкцій і вартість теплових насосів, які можна використовувати для обігріву приміщень, затримує їхнє широке використання.

3.1.14. Співвідношення Клаузіуса. Ентропія

Співвідношення Клаузіуса впливає з виразу для ККД оборотного циклу Карно:

$$\eta_{\text{цк}} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H}.$$

звідси $\frac{|Q_X|}{Q_H} = \frac{T_X}{T_H}$, або $\frac{Q_H}{T_H} - \frac{|Q_X|}{T_X} = 0$, що, з урахуванням знаку тепла холодильника, можна записати у такому вигляді:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (3.27)$$

Відношення кількості енергії, переданої тілу шляхом теплопередачі при заданій температурі, до абсолютного значення цієї температури теплопередачі Q/T називають *зведеною теплотою*.

Отже, одержану рівність можна прочитати так:

Сума зведених теплот при оборотному циклі Карно дорівнює нулеві.

Для оборотного циклу будь-якої форми співвідношення Клаузіуса можна записати у вигляді:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0, \text{ або } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Тут величина $1/T$ виступає у ролі інтегруючого множника при δQ , який перетворює малу кількість тепла у диференціал деякої функції S , яку ввів Клаузіус і яку назвав *ентропією*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Для оборотного процесу зміна ентропії між рівноважними станами 1 та 2 дорівнює:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S. \quad (3.28)$$

Величина ΔS не залежить від шляху, і тому функція S є функцією стану.

Ентропія S – це однозначна функція стану системи, повний диференціал якої визначається формулою $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0, \Delta S > \frac{\delta Q}{T} - \text{співвідношення Клаузіуса для}$$

довільних необоротних циклів і довільних необоротних процесів.

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0, \Delta S \geq \frac{\delta Q}{T} - \text{це найзагальніший запис дру-}$$

го начала термодинаміки для замкнених систем.

У замкнених системах необоротні процеси йдуть у бік зростання ентропії – це закон зростання ентропії.

Деякі важливі особливості ентропії:

1. Ентропія S є екстенсивним фактором теплоти, а T – інтенсивним фактором теплоти, подібно тому, як об'єм V є екстенсивним фактором роботи, а тиск P інтенсивним фактором роботи.

2. Ентропія є адитивною величиною: $S = \sum S_i$.

Ентропія системи дорівнює сумі ентропій підсистем.

3. Ентропію не можна виміряти (немає таких приладів). Її обчислюють із точністю до константи. Виражається в одиницях Дж/К.

4. При оборотних циклах система приходить у вихідний стан і ентропія не змінюється.

5. При оборотних процесах із $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S$

видно, що dS і δQ мають однакові знаки. Під час нагрівання тіла $\delta Q > 0$ і $dS > 0$ – ентропія S зростає. Під час охолодження тіла $\delta Q < 0$ і $dS < 0$ – ентропія S спадає. За харак-

тером зміни ентропії можна судити, в якому напрямку йде теплообмін при оборотних процесах.

6. Необоротні процеси йдуть у бік зростання ентропії.

7. У ізольованих системах можливі лише такі самодовільні процеси, які ведуть до зростання ентропії цих систем.

8. Зростання ентропії в ізольованій системі вказує на те, що в системі відбувається “обезцінювання енергії”.
Ентропія – є мірою обезцінювання енергії.

9. Зростання ентропії при необоротних процесах відповідає зростанню тепла, а, отже, хаотичному рухові.
Ентропія – є мірою безладу в стані системи.

Приклад розрахунку зміни ентропії ідеального газу маси m , який виконує рівноважний перехід із стану 1 у стан 2:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}.$$

Використаємо $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$; $\delta A = PdV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$;

$$R = C_p - C_V \text{ і } \frac{T_2 V_1}{T_1 V_2} = \frac{P_2}{P_1},$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= \frac{m}{\mu} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{\mu} \left(C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Зміна ентропії в різних процесах ідеального газу:

1. Ізохорний ($V = \text{const}$):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.30)$$

2. Ізобарний ($P = \text{const}$):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.31)$$

3. Ізотермічний ($T = \text{const}$):

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.32)$$

4. Адіабатний ($S = \text{const}$):

$$\Delta S = 0. \quad (3.33)$$

3.1.15. Об'єднана формула першого і другого начал термодинаміки

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:

$$dU = TdS - PdV, \quad (3.34)$$

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

Формальний розв'язок цього рівняння відносно dS по суті дає нову формулу:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV, \quad (3.35)$$

яку називають фундаментальним рівнянням термодинаміки в ентропійній формі запису.

3.1.16. Критерії рівноваги замкнутих термодинамічних систем

Критерії рівноваги записуються по-різному залежно від того, при яких конкретних зовнішніх умовах знаходиться термодинамічна система.

Замкнута система може бути повністю ізольована (що не має енергетичних контактів із оточуючим середовищем), частково ізольована (має один енергетичний контакт) і неізольована (має два енергетичних контакти).

I. При повній ізоляції: $\delta Q = 0$, $\delta A = 0$.

а). Якщо в системі встановився повністю рівноважний стан (із $TdS = 0$ і $-PdV = 0$ впливає $S = \text{const}$ і $V = \text{const}$), то в ній ніяких термодинамічних процесів не відбувається.

б). Якщо в повністю ізольованій системі ще не встановився рівноважний стан (із $TdS > 0$ і $-PdV = 0$ впливає $S > \text{const}$ і $V = \text{const}$), то в ній проходить процес релаксації. Релаксаційний процес закінчується, коли ентропія S досягає максимуму.

Ознакою рівноваги замкнутої ізольованої системи є $\text{max } S$.

II. При неповній ізоляції: наприклад, коли існує лише механічний контакт ($\delta Q = 0$, $\delta A \neq 0$) процеси йдуть – виконується робота. Поведінка ентропії залежить від типу

процесу, бо $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

При адіабатичній ізоляції ($\delta Q = 0$) замкнутої системи ентропія залишається постійною ($dS = 0$, $S = \text{const}$), якщо в ній відбуваються оборотні процеси і зростає ($dS > 0$), якщо в ній відбуваються необоротні процеси.

III. Якщо система не ізольована, а має 2 енергетичних контакти з оточуючим середовищем, то $\delta Q \neq 0$ і $\delta A \neq 0$.

Генеральним критерієм, на якому ґрунтуються всі конкретизовані записи критеріїв рівноваги, є перший закон термодинаміки, який записаний з урахуванням не лише механічної роботи δA , а ще й з урахуванням роботи якихось інших “сторонніх” сил $\delta A'$. Тоді вихідним є вираз:

$$dU = \delta Q + \delta A + \delta A', \quad (3.36)$$

або
$$dU - TdS + PdV = \delta A'.$$

Для створення рівноважного стану було виконано позитивну роботу “сторонніми” силами (наприклад, магнітними чи електричними полями) над системою $\delta A' > 0$, тобто

$$dU - TdS + PdV > 0.$$

Якщо раптово припинити дію зовнішніх “сторонніх” сил, то рівноважний стан системи перетвориться у нерівноважний. Цей нерівноважний стан буде релаксувати до попереднього рівноважного стану. При протіканні релаксаційного процесу очевидно, що:

$$dU - TdS + PdV < 0. \quad (3.37)$$

Рівновага в системі настане, коли вираз $dU - TdS + PdV$ досягне найменшого значення. Тому цю формулу називають *генеральним критерієм рівноваги найпростіших замкнутих систем*.

Розглянемо деякі окремі часто вживані випадки.

1. Якщо під час протікання релаксаційного процесу підтримувати $S = \text{const}$ і $V = \text{const}$, то генеральний критерій зводиться до виразу: $(dU)_{S,V} < 0$. Конкретизованим критерієм рівноваги є $\min U$.

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

$$dU + d(PV) < 0, \text{ або } d(U + PV) < 0. \quad (3.38)$$

Введемо нову функцію $U + PV = H$, яку називають *тепловою функцією або ентальпією*. Конкретизований критерій рівноваги системи можна записати у формі: $(dH)_{S,P} < 0$. Система досягне рівноваги при $\min H$.

Фізичний зміст H. Ентальпія є енергетичною характеристикою системи. Вона є функцією стану системи, бо по-

будована алгебраїчно з інших функцій стану. При ізобарному оборотному процесі

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV = dU - \delta A = \delta Q. \quad (3.39)$$

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*.

3. Якщо зовнішні умови забезпечують у системі $T = \text{const}$ і $V = \text{const}$, то генеральний критерій зручно переписати у вигляді $dU - d(TS) < 0$, або $d(U - TS) < 0$. Вводимо нову функцію $F = U - TS$, що називають *вільною енергією Гельмгольца*. Тоді конкретизований генеральний критерій можна записати у вигляді: $(dF)_{T,V} < 0$ і, відповідно, система буде в рівновазі при $\min F$.

Величина $F = U - TS$ є функцією стану та енергетичною характеристикою системи.

Фізичний зміст F 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

$$\delta A = d(U - TS) = dF. \quad (3.40)$$

Отже, $A = F_2 - F_1$. Тобто F – це така функція стану системи, зміна якої при оборотному ізотермічному процесі дорівнює роботі, виконаній над системою.

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

Конкретизованим критерієм рівноваги простих замкнених систем при зовнішніх умовах $T = \text{const}$ і $V = \text{const}$ є мінімум вільної енергії – $\min F$.

4. Якщо зовнішні умови забезпечують у системі $T = T_{\text{зовні}} = \text{const}$ і $P = P_{\text{зовні}} = \text{const}$, тоді генеральний критерій зручно переписати у вигляді:

$$dU - d(TS) + d(PV) < 0, \text{ або } d(U - TS + PV) < 0. \quad (3.41)$$

Введемо нову функцію $\Phi = U - TS + PV$, яку називають *термодинамічним потенціалом Гіббса*. Конкретизований для випадку вказаних зовнішніх умов генеральний критерій має вигляд: $\Delta\Phi < 0$. Отже, критерієм рівноваги є мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса Φ .

Фізичний зміст Φ можна розкрити, розглядаючи системи, які можуть обмінюватись з оточуючим середовищем енергією не тільки шляхом теплообміну і виконання роботи стиснення (розширення), а ще й 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 якусь машину тощо. 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.

5. Коли зовнішніми умовами фіксуються значення V та U , тоді критерій набирає вигляду $-TdS < 0$, або $(dS)_{U,V} > 0$. Фіксація об'єму V означає відсутність обміну енергією у формі роботи, а одночасна фіксація величин V та U означає, що й теплообміну немає – отже, замкнута система ізолювана.

Отже, конкретизованим критерієм рівноваги ізолюваної системи є максимум ентропії.

3.1.17. 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. Параметри стану, які забезпечують характеристичність певної функції стану, називають *природними аргументами* цієї функції стану.

Встановлено, що до характеристичних функцій, насамперед, відносяться $U = U(S, V)$ і $S = S(U, V)$.

Користуватись характеристичними функціями $U = U(S, V)$ і $S = S(U, V)$ не завжди зручно, бо ентропію не можна прямо виміряти. Можна обчислювати тільки зміну ентропії

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \text{ Введені нові функції стану } H = U + PV, F =$$

$U - TS$ і $\Phi = U - TS + PV$ при певному виборі незалежних змінних також є характеристичними.

Перетворення, які здійснили фізики, вводючи ці функції, відомі в математиці як *перетворення Лежандра*. При застосуванні перетворень Лежандра до якоїсь функції для одержання нової – зберігається вся інформація, яку несе вихідна функція.

Застосування перетворення Лежандра до внутрішньої енергії призводить до одержання нових функцій стану, які всі загалом називають термодинамічними потенціалами.

Знайдемо природні аргументи кожного термодинамічного потенціалу, тобто визначимо, за яких незалежних змінних той чи інший потенціал стає характеристичною функцією.

Для $H = U + PV$:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP. \quad (3.42)$$

Підставляючи у (3.42) значення $dU = TdS - PdV$, одержимо:

$$dH = TdS + VdP.$$

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

Для $F = U - TS$:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV, \quad (3.43)$$

Природними змінними для вільної енергії F є температура T та об'єм V .

Для $\Phi = U - TS + PV$:

$$\begin{aligned} d\Phi &= d(U - TS + PV) = \\ &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (3.44) \end{aligned}$$

Природними змінними для термодинамічного потенціалу Гіббса Φ є температура T і тиск P .

Кожна із цих функцій для замкнутої системи з двома енергетичними контактами (тепловим і механічним) залежить від двох незалежних змінних.

У таблиці для всіх чотирьох термодинамічних потенціалів замкнутих систем подано такі вирази:

U	$dU = TdS - PdV$	$U = U(S, V)$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$F = F(T, V)$
$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$H = H(S, P)$
$\Phi = U - TS + PV$	$d\Phi = -SdT + VdP$	$\Phi = \Phi(T, P)$

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

$$U = U(S, V), F = F(T, V), H = H(S, P), \Phi = \Phi(T, P). \quad (3.45)$$

Перші похідні від характеристичних функцій по їх природним змінним несуть інформацію про термічні та калоричні властивості речовини.

$$\begin{aligned}
 T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, & -P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \\
 -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_S, & -P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_S, \\
 T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, & V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \\
 -S &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, & V &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T.
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Характеристичні функції U , F , H , Φ пов'язані між собою.

$$\begin{aligned}
 F &= U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, & F &= U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\
 H &= U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, & H &= U + P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \\
 \Phi &= F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, & \Phi &= F + P \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T, \\
 \Phi &= H - S \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, & \Phi &= H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P.
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

Ці рівняння називають *рівняннями Гіббса-Гельмгольца*.

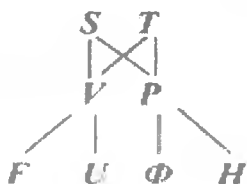


Рис. 3.12. Схематична таблиця для запам'ятовування критеріїв рівноваги

На рис. 3.12 у вигляді таблички зображено *мнемонічний прийом* запам'ятовування *конкретизованих критеріїв* рівноваги. Користуватись цією табличкою треба так. Проводять пряму лінію через три літери, кожна з яких позначає певну фізичну величину. Фіксуючи дві з них, екстремум третьої є конкретизованим критерієм рівноваги.

При фіксації 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 і потенціальні сили, і дисипативні сили, ці характеристичні функції (що мають розмірність енергії) назвали *термодинамічними потенціалами*.

На базі властивості повного диференціалу – незалежності другої похідної від порядку диференціювання – виводять так звані *формули Максвелла*:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Наприклад, перше співвідношення пов'язує зміну температури під час адіабатного розширення ($S = \text{const}$) і зміну тиску під час ізохорного нагрівання ($V = \text{const}$).

Інші співвідношення Максвелла одержані теж як другі змішані похідні від F , H , Φ по їхнім природними змінними.

Співвідношення Максвелла у багатьох випадках використовують для встановлення зв'язку між величинами, що характеризують термодинамічні рівноважні стани системи.

3.1.18. Зв'язок ентропії і термодинамічної ймовірності

Статистична суть ентропії S була встановлена завдяки статистичним дослідженням Больцмана.

Больцман показав, що *ентропія S пропорційна логарифму термодинамічної ймовірності стану системи:*

$$S = k \ln W_T, \quad (3.49)$$

де k – постійна Больцмана; W_T – термодинамічна ймовірність.

Термодинамічна ймовірність – це кількість мікростанів (або мікророзподілів), якими може здійснюватись певний макростан.

Термодинамічна ймовірність виражається математичним числом, до того ж деколи дуже великим.

У теоретичній фізиці доводять, що термодинамічна ймовірність, тобто кількість мікророзподілів, які відповідають одному макростану (N молекул у n відсіках) описується формулою:

$$W_T = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}. \quad (3.50)$$

Тут N – кількість усіх молекул, n – кількість відсіків, N_1 – кількість молекул у першому відсіку, N_2 – кількість молекул у другому відсіку, N_n – кількість молекул у n -му відсіку.

Наприклад, при $N = 6$ молекул і при $n = 3$ відсіків для рівномірного розподілу молекул

$$W_T = \frac{6!}{2! 2! 2!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{2 \cdot 2 \cdot 2} = 90, \text{ а при нерівномірному}$$

розподілі молекул $W_T = \frac{6!}{1!1!4!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = 30$.

Найбільша термодинамічна ймовірність у рівномірного розподілу молекул, він може здійснюватись найбільшою кількістю способів.

Отже, найімовірнішим є рівномірний розподіл молекул по об'єму. Такий стан рівноважний, але він і найбезладніший.

Термодинамічна ймовірність стану системи, а, отже, й ентропія є мірою безладу в системі.

Необоротні процеси (процес розширення газу в пустоту, процес передачі від гарячого тіла до холодного) є необоротними тому, що вони супроводжуються зростанням термодинамічної ймовірності стану системи.

Принцип зростання термодинамічної ймовірності W_T та ентропії S застосовні до систем, до яких можуть бути застосовані методи статистичної фізики (до обмежених систем) і не застосовний до нескінченних систем і систем, які складаються із малої кількості молекул.

3.1.19. Теорема Нернста.

Третє начало термодинаміки

Оскільки поняття ентропії S вводиться за допомогою диференціального рівняння, то абсолютне значення S може бути обчислене з точністю до постійної. На підставі експериментальних даних із дослідження поведінки ентропії за наднизьких температур *Нернст* сформулював теплову теорему:

При температурі $T = 0$ всі процеси проходять при незмінній ентропії ($S = \text{const}$).

Планк звернув увагу, що при $T = 0$ система знаходиться на найнижчому енергетичному рівні й термодинамічна ймовірність системи $W_T = 1$, бо існує один мікророзподіл у

макростані системи: всі атоми знаходяться у вузлах ідеальної кристалічної ґратки твердого тіла (існує один відсік, бо немає значення у розподілі молекул по об'єму).

$$W_T = \frac{N!}{N_1!} = 1, S = k \ln W_T = k \ln 1 = 0. \quad (3.51)$$

У формулюванні Планка *теорема Нернста* звучить так: *При абсолютному нулі температур ($T = 0$) ентропія системи дорівнює нулеві ($S = 0$).*

Це формулювання наштовхнуло Нернста на загальніший вивід про недосяжність абсолютного нуля температур, який називають *третім началом термодинаміки*:

Не можливий такий процес, у результаті якого тіло може бути охолоджено до температури абсолютного нуля.

3.2. Молекулярно-кінетична теорія газів

В основі цієї теорії лежить фізична *модель ідеального газу*, за якою:

1. Молекули газу – це матеріальні точки, тобто абстрактні тіла, що мають масу, але не мають розмірів і не взаємодіють між собою;
2. Рух молекул описується законами класичної механіки;
3. Удари молекул газу об стінки посудини носять характер пружного удару;
4. На підставі експериментально встановленого закону Шарля $P = P(T)$ постулюється, що середня швидкість руху молекул зростає зі збільшенням температури газу;
5. Тип руху молекул – поступальний, а характер руху – хаотичний.

На основі сформульованої моделі ідеального газу було виведено *основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії для тиску*:

$$P = \frac{nm\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2}{3}n \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3}n\langle \varepsilon_k \rangle, \quad (3.52)$$

де $\langle \varepsilon_k \rangle$ – середня кінетична енергія однієї молекули.

Оскільки $n = \frac{N_A}{V}$ – кількість молекул в одиниці об'єму,

то $PV = \frac{2}{3}N_A\langle \varepsilon_k \rangle$. Порівнюючи це рівняння з експериментально знайденим $PV = RT$, доходимо висновку, що для обґрунтування закону Бойля-Маріотта треба припустити, що коли $T = \text{const}$, то і $\langle \varepsilon_k \rangle = \text{const}$.

Для пояснення законів Шарля і Гей-Люссака треба постулювати рівність

$$\frac{2}{3}N_A\langle \varepsilon_k \rangle = RT, \text{ або } \frac{2}{3}N_A\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = RT.$$

$$\text{Звідси} \quad \langle \varepsilon_k \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2}kT.$$

Це є основне рівняння молекулярнокінетичної теорії для енергії. На його підставі ґрунтується трактування абсолютної термодинамічної температури T , як міри середньої кінетичної енергії поступального хаотичного руху молекул ідеального газу. Статистичний зміст температури: це є усереднена за великою кількістю часточок (молекул) характеристика всього ансамблю. Не можна говорити про температуру однієї окремої молекули.

Внутрішня енергія U одного моля ідеального газу дорівнює кінетичній енергії поступального хаотичного руху молекул і є функцією лише температури:

$$U = \sum \varepsilon_k = N_A\langle \varepsilon_k \rangle = N_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT. \quad (3.54)$$

Із формули для внутрішньої енергії випливають вирази для теплоємності:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = \text{Const},$$

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = \text{Const}.$$

Із формул

$$P = \frac{nm \langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_k \rangle$$

та
$$\langle \varepsilon_k \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT$$

легко одержати вираз для тиску:

$$P = nkT,$$

з якого випливає, що тиск ідеального газу не залежить від природи молекул і навіть від їх маси. Тому, якщо газ складається із молекул декількох сортів, то:

$$\begin{aligned} P &= nkT = (n_1 + n_2 + \dots + n_l)kT = n_1 kT + n_2 kT + \dots + n_l kT = \\ &= P_1 + P_2 + \dots + P_l = \sum_{i=1}^l P_i, \end{aligned} \quad (3.55)$$

де l – кількість сортів молекул.

Це є експериментально встановлений закон Дальтона: 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:

$$v_{\text{сер. кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}}. \quad (3.56)$$

Всі одержані співвідношення добре узгоджуються з дослідними результатами по поведінці розріджених газів.

Недоліком використаної моделі є те, що в ній немає механізму, який би породжував молекулярний хаос. Наявність *молекулярного хаосу* доводиться постулювати. До того ж у цій моделі відсутній механізм теплопередачі між стінками посудини і газом (бо припускається пружність удару молекул об стінку).

3.3. Статистичні розподіли

3.3.1. Розподіл молекул за швидкостями (закон Максвелла)

У газі, що знаходиться в стані рівноваги при певній температурі, встановлюється стійкий, що не змінюється з часом, розподіл молекул за швидкостями, який підкоряється статистичному закону. Цей розподіл описується *функцією*

розподілу молекул за швидкостями $F(v) = \frac{dN(v)}{N}$, яка

визначає відносну кількість молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v+dv$, або *густиною розподілу молекул*

за швидкостями $f(v) = \frac{dN}{Ndv}$, що дорівнює відносній кіль-

кості молекул в одиничному інтервалі швидкостей.

Функцію розподілу молекул за швидкостями було досліджено експериментально. На рис. 3.13 зображено дві *криві розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей* при різних температурах. Ці криві мають максимуми при найімовірніших швидкостях. Задовго до відповідних експериментів 1860 року Максвеллові вдалось знайти аналітичний запис розподілу молекул за величинами безрозмірних швидкостей $v/v_{\text{ім}}$:

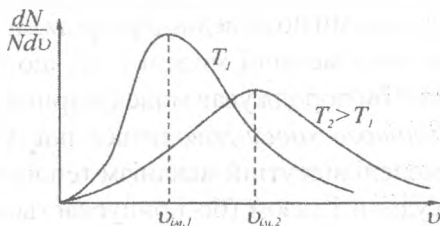


Рис. 3.13. Розподіл молекул за абсолютними значеннями швидкостей при різних температурах ($v_{01.1}$, $v_{01.2}$ – найімовірніші швидкості при температурах T_1 , T_2)

$$\frac{dN(v)}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2} \left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right)^2 d\left(\frac{v}{v_{\text{ім}}}\right). \quad (3.57)$$

Розподіл молекул за абсолютними значеннями швидкостей визначається виразом:

$$\frac{dN(v)}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (3.58)$$

Функція розподілу прямує до нуля при $v \rightarrow 0$ та $v \rightarrow \infty$, має максимум за найімовірнішої швидкості $v_{\text{ім}}$ та дуже залежить від температури та маси.

Вважають, що умовою нормування функції розподілу $f(x)$ є рівність одиниці інтеграла:

$$\int_a^b f(x) dx = 1,$$

де (a, b) – інтервал можливих значень x .

Знаючи функцію розподілу молекул $f(x)$ по параметру x , можна знайти середнє значення будь-якої фізичної величини, що залежить від x :

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_a^b \varphi(x) f(x) dx. \quad (3.59)$$

Одержаний розподіл дає змогу знайти найімовірнішу швидкість молекул газу $v_{ім}$, середню швидкість $\langle v \rangle$ та середню квадратичну швидкість:

$$v_{ім}^2 = \frac{2}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2kT}{m}, \quad \langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \frac{dN(v)}{N} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

$$v_{сер кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (3.60)$$

Співставлення значень цих швидкостей дає:

$$v_{ім} : \langle v \rangle : v_{сер кв} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

У теоретичній фізиці часто замість розподілу молекул за швидкостями використовують розподіл молекул за їхніми імпульсами:

$$\frac{dN(P_x, P_y, P_z)}{N} = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2mkT}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z, \quad (3.61)$$

де $P_x = mv_x$, $P_y = mv_y$, $P_z = mv_z$.

Всі записані розподіли, фактично, є розподілами за кінетичними енергіями. Скориставшись заміною $v^2 = \frac{2\mathcal{E}_k}{m}$, одержимо:

$$\frac{dN(\mathcal{E}_k)}{N} = \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\mathcal{E}_k}{kT}} \left(\frac{\mathcal{E}_k}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} d\left(\frac{\mathcal{E}_k}{kT} \right). \quad (3.62)$$

3.3.2. Барометрична формула. Розподіл Больцмана

Тепловий рух молекул в однорідному полі тяжіння Землі приводить до встановлення деякого стаціонарного стану газу, при якому тиск газу зменшується з висотою. Якщо на висоті h атмосферний тиск P , то на висоті $h + dh$ він буде $P + dP$ (рис. 3.14).

За законом Паскаля зміна тиску на висоті dh буде:

$$P - (P + dP) = \rho g dh \text{ або } dP = \frac{dF}{S} = -\rho g dh.$$

Підставивши густину газу із рівняння стану ідеального газу, одержимо:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh,$$

а звідси *барометричну формулу*:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (3.63)$$

де P_0 – тиск біля поверхні Землі; μ – молярна маса повітря.

Формула одержана за таких припущень:

- повітря є ідеальним газом;
- атмосфера ізотермічна;
- прискорення сили земного тяжіння $g = \text{const}$.

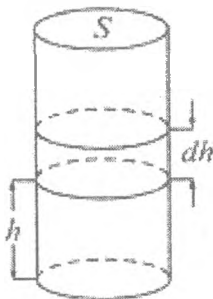


Рис. 3.14. Схема, яка пояснює ідею обчислення зміни тиску і густини ідеального газу у полі сил земного тяжіння

Якщо в барометричній формулі зробити заміну

$$P = \rho \frac{RT}{\mu}, \quad P_0 = \rho_0 \frac{RT}{\mu},$$

то одержимо вираз для зміни густини ідеального газу з висотою: $\rho = \rho_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$,

а врахувавши, що $\rho = nm$, де n – концентрація (кількість частинок в одиниці об'єму); m – маса частинки, одержимо:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}} \quad \text{або} \quad n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (3.64)$$

У випадку сумішей ідеальних газів, для кожного компонента окремо має бути справедлива формула Больцмана у вигляді:

$$n_i = n_{0,i} e^{-\frac{m_i gh}{kT}}.$$

За цією формулою у земній атмосфері має спостерігатись зміна відносних концентрацій її компонент відповідно до графіків, зображених на рис. 3.15. Реально ж за експоненціальним законом зменшуються з висотою лише сумарний тиск і густина.

Зробивши заміну $mgh = \varepsilon_{\text{ном}}$ і припустивши, що аналогічна залежність справджується для полів потенціальних сил будь-якої природи, ми одержуємо формулу розподілу Больцмана:

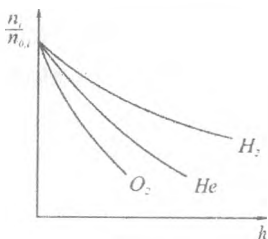


Рис. 3.15. Якісне зображення висотних залежностей відносних чисельних концентрацій $n_i/n_{0,i}$ деяких компонент повітря (O_2 , He , H_2)

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_{пот}}{kT}} \quad (3.65)$$

$$\text{або} \quad n_2 = n_1 e^{-\frac{\epsilon_{пот2} - \epsilon_{пот1}}{kT}} \quad (3.66)$$

Густина газу за сталої температури більша там, де менша його потенціальна енергія.

Закон Больцмана встановлює розподіл молекул залежно від їхньої потенціальної енергії та температури. Закон розподілу молекул за енергіями виконується у будь-якому силовому полі при тепловій рівновазі. Тому він універсальніший. Узагальнюючи його на випадок, коли потенціальна енергія $\epsilon_{пот}$ залежить від усіх трьох координат простору, запишемо:

$$\frac{dN(x, y, z)}{N} \approx e^{-\frac{\epsilon_{пот}(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \quad (3.67)$$

Закон Больцмана, записаний у такому вигляді, за структурою формули співпадає із записом розподілу молекул по імпульсам.

3.3.3. Розподіл Максвелла–Больцмана

Розподіл Максвелла і розподіл Больцмана можна об'єднати в один *узагальнений розподіл Максвелла–Больцмана*.

За цим розподілом ймовірність того, що навмання взята молекула ідеального газу матиме певні координати x , y і z , тобто знаходитиметься у певному місці звичайного простору і має певні компоненти імпульсу, можна визначити виразом:

$$\frac{dN(x,y,z,p_x,p_y,p_z)}{N} = \frac{dN(x,y,z)}{N} \frac{dN(p_x,p_y,p_z)}{N}$$

$$\sim e^{\frac{\varepsilon_{ном}(x,y,z) + \varepsilon_{кин}(p_x,p_y,p_z)}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (3.68)$$

Це одночастинкова функція розподілу, в якій

$$\varepsilon_{ном}(x,y,z) + \varepsilon_{кин}(p_x,p_y,p_z) = H(\vec{r}, \vec{p}) \quad (3.69)$$

є, так звана, *функція Гамільтона* для однієї частинки, а

$$\frac{dN(\vec{r}, \vec{p})}{N} = d\omega_1 - \text{ймовірність знайти частинку ідеального}$$

газу в елементарному об'ємчику $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ шестивимірного фазового простору. Ймовірність складної події, коли одночасно перша частинка має у шестивимірному просторі цілком певні координати \vec{r}_1, \vec{p}_1 , а друга, у той самий момент, має також цілком певні, але інші координати \vec{r}_2, \vec{p}_2 , дорівнюватиме:

$$d\omega_{1,2} \sim \ell^6 \frac{e^{-\frac{H_1+H_2}{kT}}}{kT} d\vec{p}_1 d\vec{r}_1 d\vec{p}_2 d\vec{r}_2. \quad (3.70)$$

Узагальнюючи ці міркування на всі частинки замкнутої системи, що знаходиться у термостаті, можна одержати для відповідної ймовірності формулу, яку скорочено записують так:

$$d\omega = C e^{-\frac{H}{kT}} d\Gamma, \quad (3.71)$$

де $d\Gamma$ – елемент $6N$ -вимірного фазового простору.

Ця формула є основою всієї статистичної фізики класичних замкнутих систем. Її називають *розподілом Гіббса для канонічного ансамблю*.

3.3.4. Закон Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності

Модель ідеального газу не завжди придатна для пояснення калоричних властивостей газів. Больцман, проаналізувавши формулу для середнього значення кінетичної енергії молекул ідеального газу $\langle \varepsilon_{кин} \rangle = 3/2(kT)$, постулював, що на будь-який механічний ступінь вільності припадає в середньому енергія, що дорівнює $1/2(kT)$. Це так званий *закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності*.

Механічні ступені вільності – це кількість незалежних координат, які визначають положення тіла у просторі. Реальна молекула, не є математичною точкою. Молекула, крім поступального (трансляційного) переміщення, може ще й обертатись (рис. 3.16). Атоми в молекулі можуть коливатись.

Одноатомна молекула має 3 поступальних ступені вільності. Двохатомна молекула з жорстким зв'язком має 5 ступенів вільності (3 поступальних і 2 обертальних). Двохатомна молекула з пружним зв'язком має 6 ступенів вільності (3 поступальні, 2 обертальні та 1 коливну). Триатом-

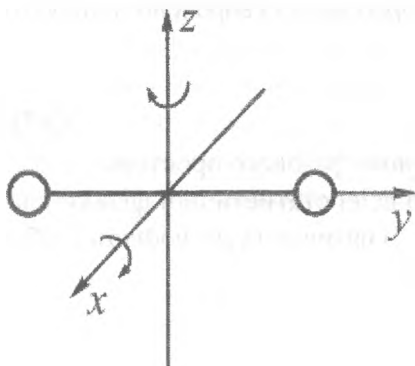


Рис. 3.16. Осі обертання жорсткої двохатомної молекули

на нелінійна молекула з жорстким зв'язком має 6 ступенів вільності (3 поступальні та 3 обертальні). Для реальних нежорстких молекул слід враховувати коливний рух молекул. Не залежно від загальної кількості ступенів вільності, завжди є 3 ступені вільності поступального руху.

Молекулам, атоми яких виконують коливання, притаманна і кінетична енергія, пов'язана з коливаннями, і потенціальна енергія, тому середня енергія, що приходить на коливну ступінь вільності, дорівнює kT (по $1/2(kT)$ на кінетичну і на потенціальну енергію коливань). Введемо ефективне число ступенів вільності i :

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{оберт}} + 2i_{\text{кол}}, \quad (3.72)$$

тоді середня енергія одної молекули $\langle E \rangle = (i/2)kT$, а внутрішня енергія одного моля газу U та теплоємності C_p і C_v дорівнюватимуть:

$$U = N_A i \frac{kT}{2} = \frac{i}{2} RT, \quad C_v = \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R.$$

Таблиця

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

3.4. Явища переносу в газах

Явищами переносу називають незворотні процеси в термодинамічних нерівноважних ізольованих системах, в яких існують градієнти фізичних властивостей і в яких в результаті хаотичного руху молекул відбувається перенесення їхньої маси, імпульсу, енергії в напрямку, який є зворотним до цього градієнта, через що система прямує до стану термодинамічної рівноваги.

Явища переносу в газах відбуваються при виникненні неоднорідності властивостей газу: густини, температури, упорядкованого руху молекул у різних його шарах.

До явищ переносу відносяться дифузія (перенесення маси), внутрішнє тертя (перенесення імпульсу), теплопровідність (перенесення енергії).

3.4.1. Середня довжина вільного пробігу молекул газу в моделі твердих сфер

Під час теплового руху молекули в результаті зіткнень рухаються не по прямих лініях, а по зигзагоподібних траєкторіях. Довжина вільного пробігу молекули визначається її швидкістю та часом вільного пробігу між зіткненнями і для кожної молекули буде різна.

Середньою довжиною вільного пробігу молекули $\langle \lambda \rangle$ називають середнє арифметичне вільних пробігів молекул між двома послідовними зіткненнями.

Мінімальну відстань, на яку наближаються під час зіткнень центри двох молекул, називають *ефективним діаметром молекули d* . Він залежить від швидкості молекул, тобто від температури газу.

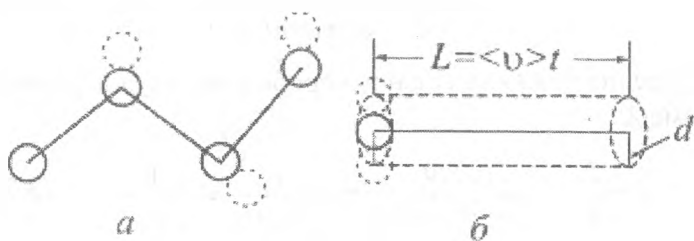


Рис. 3.17. Схема для підрахунку середньої довжини пробігу молекул λ у моделі твердих сфер: а – реальна траєкторія молекули, б – спрямлена траєкторія, навколо якої побудовано циліндр з площею поперечного перерізу $\sigma = \pi d^2$

За одну секунду молекула проходить шлях, що дорівнює середній арифметичній швидкості $\langle v \rangle$ уздовж осі колового циліндра з площею основи $\sigma = \pi d^2$. За час t вона проходить шлях $L = \langle v \rangle t$ і стикається з усіма молекулами, центри яких потрапляють усередину циліндра, об'єм якого V (рис. 3.17):

$$V = \pi d^2 \langle v \rangle t = \sigma L. \quad (3.73)$$

Якщо всі інші молекули, крім розглянутої, знаходяться у стані спокою, то ця молекула на шляху $L = \langle v \rangle t$ зіткнеться з іншими молекулами Z' разів:

$$Z' = \pi \sigma^2 \langle v \rangle t n, \quad (3.74)$$

де n – чисельна концентрація молекул газу. Врахування руху всіх молекул дещо збільшує кількість зіткнень, і воно дорівнює:

$$Z = Z' \sqrt{2} = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle \Delta t. \quad (3.75)$$

Відповідно, середній проміжок часу σ між двома послідовними зіткненнями дорівнює:

$$\tau = \frac{\Delta t}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n \langle v \rangle}}, \quad (3.76)$$

а середня довжина вільного пробігу молекул дорівнюватиме λ :

$$\lambda = \frac{L}{Z} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\sqrt{2\pi d^2 n \langle v \rangle} \Delta t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}. \quad (3.77)$$

Значення λ залежить від тиску і температури, оскільки $n = P/kT$. При $T = \text{const}$, середня довжина вільного пробігу обернено пропорційна тиску ($\lambda \sim 1/P$). Як і у випадку розподілу молекул газу за швидкостями існує певний розподіл молекул газу за довжинами вільного пробігу молекул.

3.4.2. Дифузія

Дифузія – це самодовільне проникнення і змішування двох газів, які співдотикаються між собою. Цей процес продовжується доки існує градієнт густини.

Перенесення маси (дифузія) описується емпіричним законом Фіка, який для хімічно однорідного газу в інтегральній формі має вигляд:

$$\Delta M = -D \frac{d\rho}{dx} \Delta S \Delta t, \quad (3.78)$$

де D – коефіцієнт дифузії.

Маса газу, що переноситься за одиницю часу через одиницю площі, прямо пропорційна градієнту густини. Знак “мінус” показує, що маса переноситься в напрямку зменшення густини.

За кінетичною теорією коефіцієнт дифузії газу дорівнює:

$$D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle. \quad (3.79)$$

Формулі Фіка можна надати іншого вигляду, якщо ввести поняття густини потоку маси:

$$i_M = \lim_{\substack{\Delta S \rightarrow 0, \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta M}{\Delta S \Delta t}. \quad (3.80)$$

Тоді закон Фіка можна записати в диференціальному вигляді:

$$i_M = -D \frac{d\rho}{dx}. \quad (3.81)$$

Закон Фіка в інтегральній формі зручно використовувати для розгляду явищ дифузії, коли наявний стаціонарний стан системи (градієнт густини не змінюється з часом), закон Фіка у диференціальній формі придатний до розгляду і до складніших задач нестаціонарної дифузії.

Формула Фіка для рідин і твердих тіл справджується наближено.

3.4.3. Внутрішнє тертя

Внутрішнє тертя (в'язкість) це явище, що виникає між шарами газу, які рухаються з різними швидкостями. У результаті хаотичного теплового руху молекул відбувається обмін молекулами між шарами газу, через що імпульс газу, що рухається швидше, зменшується, а що рухається повільніше – збільшується. Разом із перенесенням молекул відбувається перенесення імпульса від одного шару до іншого. Це призводить до гальмування шару, що рухається швидше, і пришвидшенню шару, що рухається повільніше.

Внутрішнє тертя можна описати емпіричним законом Ньютона:

$$F_T = \eta \frac{du}{dz} \Delta S, \quad (3.82)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя (динамічна в'язкість); $\frac{du}{dz}$ – градієнт направленого руху шарів у напрямку, що перпендикулярний до поверхні шару; S – площа поверхні шару газу.

На підставі розгляду кінетичного механізму в'язкості можна записати вираз для прискорювальної сили, що діє на кожен шар газу, у вигляді:

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle n m \Delta S \frac{du}{dz},$$

(тут знак “мінус” показує, що імпульс переноситься у бік зменшення швидкості), а силу тертя відповідно у вигляді:

$$F_T = -\frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \rho \Delta S \frac{du}{dz}.$$

Порівнюючи цю формулу з емпіричним законом Ньютона, знаходимо:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \langle v \rangle \rho. \quad (3.83)$$

Якщо підставити значення $\langle \lambda \rangle$, $\langle v \rangle$, ρ , одержимо:

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} n m = \frac{1}{3} \frac{m}{\pi d^2} \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}}. \quad (3.84)$$

Звідси видно, що коефіцієнт зсувної динамічної в'язкості η залежить від природи газу і температури. Завдяки скороченню множника n (чисельної концентрації молекул) η у широких межах зміни тиску залишається сталою величиною. Із $\eta = \eta(T)$ можна знайти мікрохарактеристики газу: d – газокінетичний діаметр молекул та константу Сюзерленда.

Із виразу для потоку імпульса

$$i_p = \frac{\Delta P_y}{\Delta S \Delta t} = -\eta \frac{du_y}{dz}$$

впливає фізичний зміст η як коефіцієнта провідності для направленої частини імпульсу молекул.

Кінематична в'язкість :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},$$

де ρ – густина газу.

3.4.4. Теплопровідність

Теплопровідність – явище, пов'язане з перенесенням енергії, якщо існує градієнт температури, через що відбувається процес вирівнювання середніх кінетичних енергій молекул, тобто вирівнювання температур.

Перенесення енергії (в формі теплоти) можна описати законом Фур'є. В інтегральному вигляді закон Фур'є має вигляд:

$$\delta Q = -\alpha \frac{dT}{dz} \Delta S \Delta t, \quad (3.85)$$

де α – коефіцієнт теплопровідності.

Кількість тепла, що переноситься через одиницю площі за одиницю часу, прямо пропорційна до градієнта температури.

Ввівши густину потоку тепла,

$$i_Q = \lim_{\Delta S \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta S \Delta t}, \quad (3.86)$$

одержимо диференціальну форму запису закону Фур'є:

$$i_Q = \alpha \text{grad} T. \quad (3.87)$$

Знак “мінус” показує, що при теплопровідності енергія переноситься у бік зменшення температури.

За кінетичною теорією

$$\alpha = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho c_V, \quad (3.88)$$

де c_V – ізохорна питома теплоємність.

Зв'язок між коефіцієнтами переносу:

$$\eta = \rho D, \quad \alpha = \eta c_V, \quad \alpha = D c_V \cdot \rho.$$

Одиниці коефіцієнтів переносу в системі SI:

Коефіцієнт дифузії: $[D] = \text{м}^2/\text{с}$.

Коефіцієнт динамічної в'язкості: $[\eta] = \text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с}) = \text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

Коефіцієнт кінематичної в'язкості: $[\nu] = \text{м}^2/\text{с}$.

Коефіцієнт теплопровідності: $[\alpha] = \text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град})$.

3.5. Реальні гази

3.5.1. Експериментальні P – V – T – дані для реального газу

Реальний газ відрізняється від ідеального тим, що його молекули мають власний об'єм і взаємодіють між собою.

Поведінка фізичних властивостей реального газу істотно відрізняється від поведінки ідеальних газів. Якісні відмінності добре видно на тривимірній P – V – T діаграмі (рис. 3.18) та на проєкціях P – V (рис. 3.19), P – T (рис. 3.20).

На рисунках добре видно області квазістатичного переходу газу в рідкий стан речовини (вони виділені пунктирними лініями). Пунктирну криву, що окреслює область існування двофазних станів, називають *бінодаллю*. Для двофазних станів характерним є те, що за сталої температури тиск не залежить від загального об'єму системи. Тому відповідні відрізки ізотерм горизонтальні. Тиск двофазних

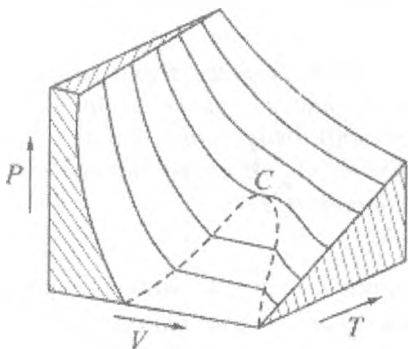


Рис. 3.18. Тривимірна P, V, T -діаграма

станів залежить лише від температури. У вершині кривої співвідношення знаходиться критична точка C , через яку проходить критична ізотерма.

На P - T діаграмі (рис. 3.21) бінодаль зображено кривою, яку називають *кривою фазової рівноваги*. Залежність $P = P(T)$ досить добре описується експонентою. У тих самих двофазних областях густини співвідношуваних рідини і газу (насиченої пари) також залежать лише від температури.

У замкнутій системі із заданою масою m і об'ємом V співвідношення мас рідини m_p і пари m_g визначається "правилом важеля" (рис. 3.21):

$$\frac{m_p}{m} = \frac{V_g - V}{V - V_p} = \frac{y}{x} \quad \text{або} \quad m_p x = m_g y. \quad (3.89)$$

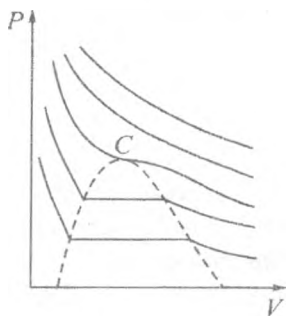


Рис. 3.19. Ізотерми реального газу у P, V координатах

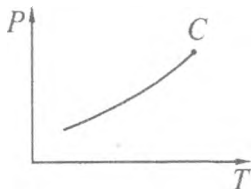


Рис. 3.20. Температурна залежність тиску насиченої пари – проекція двофазної області рідина–газ на координатну площину P, T

Горизонтальні відрізки ізотерм всередині бінодалі з ростом температури стягуються до *критичної точки* C . Стан речовини, що знаходиться в цій точці, називають *критичним*. У точці C стають рівними фізичні характеристики рідини і насиченої пари. У критичній точці C зникає межа поділу (меніск) між рідиною та її насиченою парою. Одним із експериментальних методів визначення критичної температури є *метод зникнення меніску*.

У критичній точці похідна $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^C = 0$. Система в цій точці має величезну (теоретично нескінченно велику) стисливість $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Завдяки цьому у критичному стані системи виникають значні флуктуації густини речовини. Система стає істотно неоднорідною і сильно розсіює світло. Виникає так звана *критична опалесценція*.

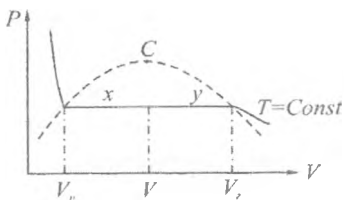


Рис. 3.21. Графічна інтерпретація "правила важеля" у молекулярній фізиці

3.5.2. Сили міжмолекулярної взаємодії в реальних газах

Сила взаємодії – це рівнодійна сил притягання F_n (вони превалюють на великих віддальах) і сил відштовхування F_m (превалюють на малих віддальах). На віддалі $r = r_0$ ці сили зрівноважують одна одну. Потенціальна енергія взаємодії молекул у стані стійкої рівноваги має мінімум при $r = r_0$. Сили міжмолекулярної взаємодії є короткодійними, вони виявляються на віддальах, які менші від 10^{-9} м. При $r > 10^{-9}$ м міжмолекулярні сили взаємодії майже відсутні.

На рис. 3.22 зображено графік потенціалу реальних міжмолекулярних сил (модель Леннарда-Джонса). Цей потенціал можна описати апроксимаційною формулою Мі:

$$\varphi(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad (3.90)$$

де α, β, n, m – параметри, які потрібно підбирати, виходячи з принципу найкращого опису експериментальних даних.

На рис. 3.22 пунктирними лініями окремо позначено графіки:

а). потенціалу сил притягання

$$\varphi_1(r) = -\frac{\alpha}{r^n},$$

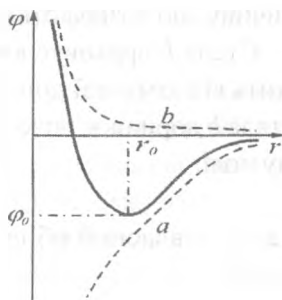


Рис. 3.22. Графік потенціалу реальних міжмолекулярних сил

б). потенціалу сил відштовхування

$$\varphi_2(r) = +\frac{\beta}{r^m} \quad (\text{де } m > n).$$

Результуюча крива зображена суцільною лінією. Видно, що функція $\varphi(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}$ має мінімум з координатами (r_0, φ_0) .

3.5.3. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Газом Ван-дер-Ваальса називають таку модель реального газу, в якій молекули розглядаються як абсолютно тверді кульки діаметром d , між якими діють сили взаємного притягання.

Ван-дер-Ваальс, враховуючи розміри молекул та їхнє взаємне притягання, перетворив рівняння Менделєєва–Клапейрона для одного моля ідеального газу $PV = RT$ на рівняння стану реального газу:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (3.91)$$

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

Стала a характеризує сили міжмолекулярного притягання, які зменшують тиск газу на стінки посудини на величину, що називають *внутрішнім тиском*: $P_i = a / V^2$.

Стала b враховує власний об'єм самих молекул і залежить від хімічної природи газу. Як показують розрахунки, стала b дорівнює почетверенному об'ємові молекул в одному молі:

$$b = 4N_A v_{\text{мол}},$$

де $v_{\text{мол}}$ – власний об'єм однієї молекули, N_A – число Авогадро.

Для довільної маси газу m і об'єму системи $V_{\text{сист}}$ рівняння Ван-дер-Ваальса набуває вигляду:

$$\left(P + \frac{m^2 a}{\mu^2 V_{\text{сист}}^2} \right) \left(V_{\text{сист}} - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT, \quad (3.92)$$

Константи рівняння Ван-дер-Ваальса a та b можна знайти, використавши експериментальні дані для двох різних рівноважних станах заданої маси газу, наприклад, одного моля ($m = \mu$), розв'язавши систему з двох рівнянь

$$\left(\left(P_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) \right) = RT, \quad (3.93)$$

$$\left(\left(P_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) \right) = RT. \quad (3.94)$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса є кубічним рівнянням відносно об'єму V :

$$PV^3 - PbV^2 + aV - ab = RTV^2. \quad (3.95)$$

За кожної фіксованої температури графічним зображенням цього рівняння буде кубічна парабола. При температурах, вищих від критичної, кожному фіксованому значенню тиску відповідає один дійсний і два комплексних корені. Графік взаємозв'язку між P і V монотонний, плавний, спадаючий. При температурах, нижчих від критичної, на графіку залежності $P = f(V)$ за Ван-дер-Ваальсом з'являються $\min P$ і $\max P$.

На рис. 3.23 зображено три типових ізотерми Ван-дер-Ваальса: 1 – для $T < T_c$; 2 – для $T = T_c$; 3 – для $T > T_c$. Пунктиром показано геометричне місце точок екстремумів ізотерм $(\partial P / \partial V)_T = 0$ – межу області рівноважних однорідних станів системи (*спінодаль*). Тонкою суцільною лінією зображено межу області існування двофазних рівноважних станів (*бінодаль*).

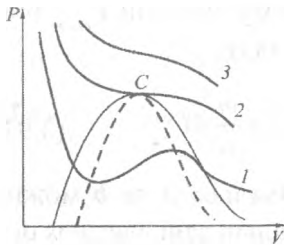


Рис. 3.23. Графіки трьох типових ізотерм Ван-дер-Ваальса

Порівнюючи серію ван-дер-ваальсівських ізотерм з експериментальними ізотермами (рис. 3.19) бачимо, що гранична ізотерма ван-дер-ваальсівської серії відповідає критичній експериментальній ізотермі.

При $T > T_c$ спостерігається хороший якісний збіг між теорією та експериментом.

Для забезпечення доброго збігу теоретичної ізотерми з експериментальною при $T < T_c$, Максвелл запропонував у області існування $\min P$ і $\max P$ провести горизонтальну лінію ($P = \text{const}$), яка б забезпечила рівність площ під кривою Ван-дер-Ваальса і під прямою $P = P_1 = \text{const}$ в одних і тих же межах об'єму, що еквівалентне рівності площ (див. рис. 3.24).

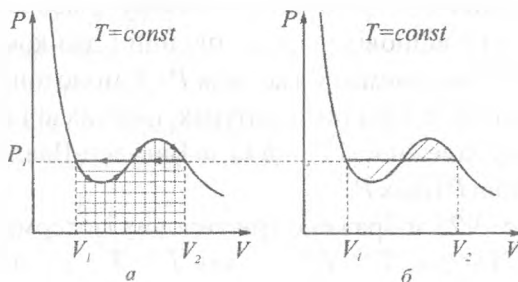


Рис. 3.24. Графічне пояснення застосування правила Максвелла для знаходження точок початку і кінця фазового перетворення газ-рідина: (а) – горизонтально і вертикально заштриховані площі мусять бути рівними; (б) косо заштриховані площі мусять бути рівними

3.5.4. Критична точка за Ван-дер-Ваальсом

Критична точка є кінцевою точкою області співіснування двох фаз або кінцем кривої фазової рівноваги. *Критична точка* – це така точка, в якій співпадають три дійсні корені рівняння Ван-дер-Ваальса.

У критичній точці:

1. Має виконуватись рівняння Ван-дер-Ваальса;

2. $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, бо до критичної точки стягуються горизонтальні відрізки ізотерм;

зонтальні відрізки ізотерм;

3. $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$, бо критична точка є однією з точок

перегину критичної ізотерми.

Отже, маємо три таких рівняння:

$$P_C = \frac{RT_C}{(V_C - b)} - \frac{a}{V_C^2}, \quad \frac{RT_C}{(V_C - b)^2} = \frac{2a}{V_C^3}, \quad \frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} = \frac{6a}{V_C^4},$$

із яких одержують:

$$V_C = 3b, \quad T_C = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_C = \frac{a}{27b^2}. \quad (3.96)$$

Знаючи для певної речовини числові значення a та b , можна легко обчислити критичні параметри цієї речовини.

Зведене рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\theta, \quad (3.97)$$

де $\pi = P/P_C$, $\varphi = V/V_C$, $\theta = T/T_C$ – зведені значення тиску, об'єму і температури.

У зведене рівняння Ван-дер-Ваальса не входить стала R . Саме тому воно дещо краще збігається з дослідом, ніж рівняння Ван-дер-Ваальса у звичайній формі запису.

На підставі зведеного рівняння Ван-дер-Ваальса сформульований закон відповідних станів:

У різних речовинах за однакових значень двох зведених параметрів, які входять до рівняння рівноважних станів, мусять співпадати і треті зведені параметри.

Цей закон наближений, бо він сформульований на підставі наближеного рівняння стану.

3.5.5. Термодинамічні функції газу Ван-дер-Ваальса

Внутрішня енергія

В ідеальному газі молекули не взаємодіють і його внутрішня енергія складається із кінетичної енергії теплового руху молекул: $U = C_V T$. При ізотермічному процесі внутрішня енергія ідеального газу не змінюється.

У реальному газі внутрішня енергія складається із кінетичної енергії теплового руху молекул ($U = C_V T$) і потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії ($-a/V$):

$$U = C_V T - a/V, \quad U = U_{i0} - a/V.$$

При ізотермічному процесі внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса змінюватиметься

Вільна енергія:

$$F = F_{i0} + \frac{RT}{V} B(T) = F_{i0} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right). \quad (3.98)$$

Ентальпія:

$$H = U + PV = U_{i0} - \frac{a}{V} + RT \left(1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) =$$

$$\begin{aligned}
 &= U_{i0} + RT - \frac{a}{V} + \frac{RTb - a}{V} = H_{i0} - \frac{a}{V} + RT \frac{b}{V} - \frac{a}{V} = \\
 &= H_{i0} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{2a}{RT} \right). \quad (3.99)
 \end{aligned}$$

Термодинамічний потенціал Гіббса:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= U - TS + PV = F + PV = \\
 &= \left[F_{i0} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right] + RT \left[1 + \frac{B(T)}{V} \right] = \\
 &= F_{i0} + \frac{RT}{V} b - \frac{a}{V} + RT + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) = \\
 &= (F_{i0} + RT) + \frac{RT}{V} b - \frac{a}{V} + \frac{RT}{V} b - \frac{a}{V} = \Phi_{i0} + \frac{2}{V} (RbT - a) \quad (3.100)
 \end{aligned}$$

Ентропія:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(F_{i0} + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right) = S_{i0} - \frac{bR}{V}. \quad (3.101)$$

Зауважимо, що лише вільна енергія F отримана як функція своїх природних аргументів T і V . Всі інші термодинамічні потенціали (U , H і Φ) також визначені через ці ж аргументи, які не є природними для них. Тому вирази U , H , Φ , а також ентропії S не можна відносити до характеристичних функцій.

3.5.6. Ефекти Джоуля та Джоуля-Томсона

Ефект Джоуля полягає у зміні температури газу при його розширенні в пустоту. Цей процес у принципі є необоротним, бо при такому розширенні не існує протидіючих зовнішніх сил ($P_{\text{зовні}} = 0$), і тому не виконується робота ($\delta A = 0$).

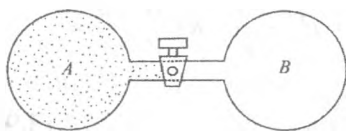


Рис. 3.25. Ідеалізована схема постановки досліду для спостереження ефекту Джоуля

Цей процес можна здійснити, відкривши кран, вмонтований у трубці, яка з'єднує добре відкачаний балон B з балоном A , попередньо заповненим газом (рис. 3.25). Завдяки швидкому розширенню теплообмін не встигає здійснитись, тому цей процес водночас є і адіабатним ($\delta Q = 0$). Отже, ефект Джоуля мусить виявлятися при постійному значенні внутрішньої енергії ($\Delta U = 0$). Для ідеального газу $U = C_V T$ і зміна температури не має відбуватись.

Якщо газ вважати ван-дер-ваальсівським, то з

$$\Delta U = \Delta \left(C_V T - \frac{a}{V} \right) = 0 \text{ впливає, що}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{a}{C_V V^2}. \quad (3.102)$$

Отже, газ Ван-дер-Ваальса мусить завжди охолоджуватись при адіабатному розширенні в пустоту. Цей висновок пояснюють моделлю Сюзерленда. Як видно із рис. 3.26, a розширення та пов'язане з ним збільшення середніх відстаней між центрами молекул у моделі Сюзерленда обов'язково супроводжується зменшенням абсолютної величини потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії, (тобто її зростанням з урахуванням знаку). Зростання потенціальної енергії в ізольованій системі ($\delta A = 0$, $\delta Q = 0$, $\delta U = \text{const}$) має супроводжуватись зменшенням кінетичної енергії руху молекул, тобто зменшенням температури газу.

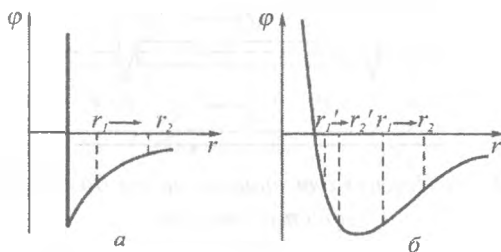


Рис. 3.26. Пояснення за допомогою модельних потенціалів міжчастинкової взаємодії позитивного і негативного ефектів Джоуля

Реальна крива залежності потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії не має “вертикальної стінки”, як це добре видно з рис. 3.26, б. Тому залежно від того, де по вісі об’ємів (або вісі середніх відстаней між молекулами) розташований “робочий” інтервал об’ємів, розширення може привести і до зниження температури, і до підвищення температури газу. Геометричні місця точок на діаграмах стану типу P, T або T, V , де відбувається зміна знаку ефекту Джоуля називають *кривою інверсії* цього ефекту (очевидно на самій цій кривій диференціальний ефект Джоуля від-

сутній $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V = 0$).

Не маючи потрібної термометричної апаратури, Джоуль не зміг правильно зафіксувати очікуваний ним ефект. Згодом він разом із Томсоном поставив досліди із спостереження дещо іншого ефекту – ефекту Джоуля–Томсона. Суть його (рис. 3.27) полягає у неперервному продавлюванні газу крізь пористу перепонку (*дроселювання*), яка перекриває теплоізолювану трубу. Завдяки стаціонарності процесу (масова швидкість дроселювання $dm/dt = \text{const}$), встанов-

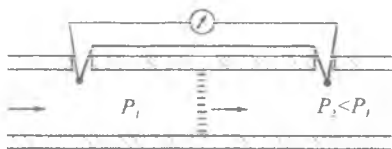


Рис. 3.27. Прилад для виявлення та дослідження ефекту Джоуля

люється певна постійна різниця температур між зонами, 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 визначенням, коефіцієнтом диференціального ефекту

Джоуля-Томсона є $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$. Як показує дослід, цей кое-

фіцієнт також може бути і додатним (під час охолодження) і від'ємним (під час нагрівання), залежно від того, в якій області параметрів стану газу здійснюється дроселювання.

Геометричне місце точок, де $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0$, називають

кривою інверсії ефекту Джоуля-Томсона.

Рівняння цієї кривої, що пов'язує температуру та об'єм інверсії, має вигляд:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - 2 \frac{b}{V_i} \right). \quad (3.103)$$

Знайдену залежність зображено гіперболою у координатах T_p , V_i (рис. 3.28, а).

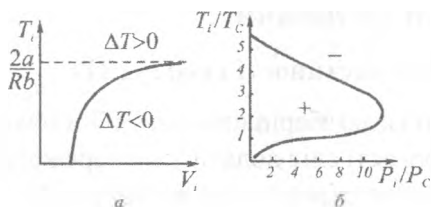


Рис. 3.28. Видяг кривих інверсії ефекту Джоуля–Томсона

Замінивши $V \approx RT/P$, одержимо формулу для температури інверсії у вигляді:

$$T_i \approx \frac{2a}{Rb} \left(1 - 2 \frac{b}{RT} P \right). \quad (3.104)$$

За цією формулою температура інверсії мусить лінійно зменшуватись із підвищенням тиску, починаючи з точки $P = 0$, $T_i = 2a/Rb$.

Вираз для коефіцієнта диференціального ефекту Джоуля–Томсона μ має вигляд:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{RT}{P^2} \frac{RTb - 2a \left[1 - 2 \frac{b}{V} \right]}{\left[\frac{3}{2} + \frac{V}{V-b} \right] (V-b)^2}. \quad (3.105)$$

Реальна крива інверсії в зведених координатах T_i/T_c , P/P_c зображена на рис. 3.28, б.

На практиці ефект Джоуля–Томсона використовують при не нескінченному перепаді тисків. За таких умов цей ефект називають *інтегральним ефектом Джоуля–Томсона*. Очевидно, що від формул диференціального ефекту можна порівняно просто перейти до опису інтегрального ефекту.

Ефект Джоуля–Томсона властивий лише реальним газам та істотно залежить від характеристик міжмолекулярної взаємодії.

3.6. Твердий стан речовини

3.6.1. Макроскопічні властивості твердих тіл

Твердими називають тіла, які зберігають свій об'єм і свою форму. (Для більшої строгості слід додати, що збереження об'єму і форми наявне лише тоді, коли тверде тіло перебуває у стані рівноваги із власною насиченою парою, власним розплавом або насиченим розчином). Тепловий рух частинок речовини в твердому стані не що інше як хаотичні коливання частинок відносно положення рівноваги.

Тверді тіла поділяють на дві групи: *кристалічні та аморфні*.

Кристалічні тіла – це тверді тіла, що мають кристалічну структуру (тобто упорядковане розміщення частинок з періодичним повторенням) та певну температуру плавлення. Таку структуру, для якої є характерним регулярне розміщення частинок (структурних одиниць) з періодичним повторенням у трьох вимірах, називають *кристалічною ґраткою*. Точки, відносно яких структурні одиниці здійснюють теплові коливання, називають *вузлами кристалічної ґратки*. Таке впорядковане розташування у просторі структурних одиниць, яке повторюється у всьому об'ємі твердого тіла на віддалі тисяч і більше періодів кристалічної ґратки називають *дальнім порядком*.

Аморфні тверді тіла – це тверді тіла. фізичні властивості яких однакові по всіх напрямках, тобто це тіла *ізотропні*. Вони тверді в побутовому розумінні (швидше вони є в'язкими рідинами). Аморфні тіла не мають певної температури плавлення – вони поступово розм'якшуються зі зростанням температури. Аморфним тілам властивий *ближній порядок*, за якого періодичне розташування структурних одиниць спостерігається на невеликих відстанях. (Ближній порядок властивий також рідинам). Органічні аморфні тіла, молекули яких складаються із великої кількості довгих мо-

лекулярних ланцюгів, між якими діють хімічні зв'язки, називають *полімерами* (наприклад, каучук, поліетилен, гума).

Кристалічні тіла поділяють на *монокристали* та *полікристали*.

Монокристали – це тверді тіла, частинки (структурні одиниці) яких утворюють єдину кристалічну ґратку. Монокристалам властива *анізотропія* багатьох фізичних властивостей, тобто залежність фізичних властивостей (пружних, механічних, оптичних, електричних) від напрямку у монокристалі, яка пояснюється тим, що в кристалічній ґратці густина частинок по різних напрямках різна.

Полікристали – це тверді тіла, що складаються з великої кількості хаотично орієнтованих дрібних монокристалів (кристалічних зерен), що зрослись між собою. Кожний такий монокристалік є анізотропним, але все полікристалічне тіло ізотропне.

3.6.2. Внутрішня будова кристалів

Кристалічні тіла існують у вигляді багатогранників. Форму кристалів вивчає кристалографія. *Елементи багатогранників*: вершини, ребра, кути.

Багатогранники симетричні.

Симетрія – одна з найважливіших та характерних властивостей кристалів. *Елементи симетрії* – це операції, що суміщують тіло саме з собою. До них відносять: площину симетрії; центр симетрії; вісь симетрії.

Площина симетрії – це площина, в якій при дзеркальному відображенні фігура збігається сама з собою.

Центр симетрії (або інверсії) – це особлива точка середині фігури, при відбитті в якій усіх точок фігури ці точки збігаються.

Віссю симетрії називають пряму лінію, при повороті навколо якої на деякий кут $2\pi/n$ фігура набуває поперед-

нього стану ($n = \frac{360}{\min \varphi}$ називають *порядком осі симетрії*).

У кристалів $n = 1, 2, 3, 4, 6$,

($\varphi = 360, 180, 120, 90, 60$).

Емпіричні закони кристалографії:

1. Грані кристала є плоскими, а ребра – прямими лініями;

2. Кути між гранями та ребрами залишаються завжди сталими не залежно від умов кристалізації, коли речовина може кристалізуватись у багатогранники різної форми (*закон Стено*);

3. У кристалів можуть існувати осі симетрії тільки $1^{\text{го}}$, $2^{\text{го}}$, $3^{\text{го}}$, $4^{\text{го}}$ та $6^{\text{го}}$ порядків.

Властивість кристалів визначається регулярністю розміщення структурних одиниць та характером їх сил взаємодії.

Просторова гратка складається із багатьох рівновеликих паралелепіпедів, які називають *елементарними комірками*.

Елементарну комірку вибирають так, щоб сума площ паралелограмів, які її обмежують, була найменша. Ребра цієї елементарної комірки мають дорівнювати мінімальній відстані між ідентичними вузлами в напрямках, що вибрані для осей координат. Такі комірки називають *гратками Браве*. Вони передають періодичність. Кількість граток Браве обмежене – 14! (рис. 3.29). Параметрами елементарної комірки є довжини сторін паралелепіпеда (a, b, c) та кути між його ребрами (α, β, γ). Якщо змінювати ці параметри, зберігаючи симетрію, то одержимо 7 кристалічних систем (сингоній).

Сингонія – група видів симетрії, в яку входять кристали з подібними елементарними комірками.

1) Кубічна система



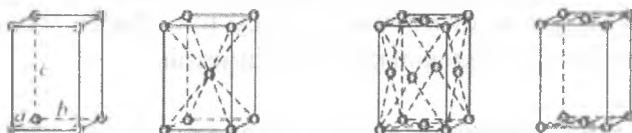
P (проста) I (об'ємноцентрована) F (гранцецентрована)

2) Тетрагональні або квадратні системи



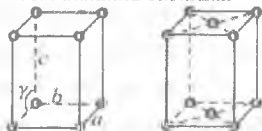
P (проста) I (об'ємноцентрована)

3) Ромбічна система



P (проста) I (об'ємноцентрована) F (гранцецентрована) C (базецентрована)

4) Моноклінна система



P (проста) C (базецентрована)

5) Ромбоєдрична система

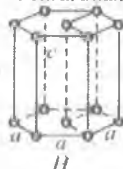


6) Триклинна система



P (проста)

7) Гексагональна система



H

Рис. 3.29. Елементарні комірки ґраток Браве

У кожній сингонії існують такі ґратки Браве: *примітивна* (якщо вузли розміщені у вершинах ґратки), *базоцентровані* (вузли, крім вершин, розміщені у центрах двох протилежних граней), *об'ємноцентровані* (вузли, крім вершин, у центрі ґратки), *гранецентровані* (вузли у вершинах і центрах усіх граней).

Реальна кристалічна ґратка – це сукупність кількох ґраток Браве, вставлених одна в одну, при цьому симетрія реальної ґратки знижується.

Російський кристалограф Є. С. Федоров показав, що таких просторових груп симетрії може бути лише 230. Вони поділяються за ознаками симетрії на 32 класи. Кристали за формою елементарної комірки (ґратки Браве) поділяються на 7 кристалографічних систем (сингоній), кожна з яких містить у собі декілька класів симетрії.

3.6.3. Класифікація кристалів за типом структурних одиниць і сил взаємодії між ними

Залежно від роду структурних одиниць, які розміщено в вузлах кристалічної ґратки, та характеру сил взаємодії між ними всі кристали поділяють на п'ять груп: молекулярні, атомарні, йонні, металеві та напівпровідникові кристали.

Молекулярні кристали. Структурними одиницями в молекулярних кристалах є молекули. Сили зв'язку між електронейтральними молекулами мають таку ж саму природу, як і сили притягання між молекулами в реальних газах (зумовлені незначним зміщенням електронів в електронних оболонках атомів). Через те, що Ван-дер-Ваальс один із перших врахував вплив міжмолекулярної взаємодії в газах, то такі сили прийнято називати ван-дер-ваальсівськими. За *теорією Лондона* ці сили на великих відстанях зменшуються обернено пропорційно сьомій степені від-

стані між центрами молекул. Закон зміни сил взаємодії між нейтральними молекулами при малих віддальх до цього часу точно не встановлено. Якщо молекули сферично-симетричні (як, наприклад, у аргону), то такі сили залежать лише від відстані між молекулами. Якщо молекули не сферично симетричні, то з'являється залежність цих сил від взаємної орієнтації молекул. Ці сили взаємодії досить слабкі, 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) у твердому стані, кристали інертних газів, у яких молекула одноатомна, атмосферні гази (CO_2 , O_2 , N_2) у твердому стані, лід.

Серед молекулярних кристалів прийнято виділяти підгрупу кристалів, молекули яких можуть створювати так званий водневий зв'язок. До цієї підгрупи належать кристали, молекули яких мають ОН групу. Це молекули води і спиртів. Коли в речовині діють майже виключно одні водневі зв'язки, як це спостерігається у кристалах H_2O , то утворюється специфічна ажурна кристалічна ґратка. Завдяки тому, що сили водневого зв'язку більші від ван-дер-ваальсівських сил, ці кристали мають порівняно вищі температури плавлення, більші теплоти плавлення і більші теплоти сублімації.

Атомарні кристали. Структурними одиницями в атомарних кристалах є нейтральні атоми, які зв'язані між собою сильними хімічними ковалентними зв'язками квантово-механічного походження (у сусідніх атомів узагальнюються валентні електрони, що найменше зв'язані з атомом). Найяскравішими представниками є алмаз та графіт (рис. 3.30).

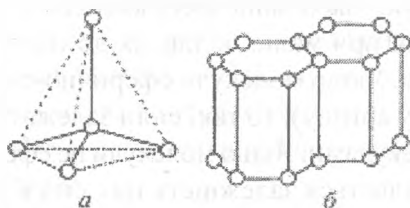


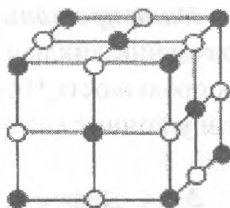
Рис. 3.30. Елементарні структури алмазу – а і графіту – б

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 алмаза висока температура плавлення, великі значення теплоти плавлення і теплоти возгонки. У нього величезна твердість і велике значення напруження крихкого руйнування. Весь кристал алмазу можна трактувати як одну гігантську молекулу змінного складу.

У випадку графіту сильний хімічний зв'язок виникає лише 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.

Йонні кристали. Структурними одиницями йонних кристалів є йони протилежних знаків. Сили взаємодії між ними переважно електростатичні. Зв'язок – йонний (гетерополярний), зумовлений кулонівськими силами притягання між різноіменними зарядженими йонами. Типовими представниками речовин із йонними ґратками є кам'яна сіль NaCl (рис. 3.31), CsCl , KBr , а також оксиди різних елементів (MgO , CaO). Такі кристали мають високі температури плавлення і великі теплоти плавлення і сублімації.

Рис. 3.31. Кристал NaCl . Кожний сорт йонів, утворює свою гранецентровану ґратку Браве, які вставлені одна в одну



Здебільшого вони є крихкими тілами, у яких при практично повільних навантаженнях майже не проявляється пластична деформація. Структура кристалічних ґраток: NaCl – кубічна, гранецентрована – у центрах граней елементарної комірки знаходиться по йону; CsCl – кубічна об’ємноцентрована – у центрі кожної елементарної ґратки знаходиться йон. Кристал складається із йонів і є однією великою молекулою.

Металеві кристали. Структурними одиницями металевих кристалів є позитивно заряджені йонні залишки, що розміщені у вузлах кристалічної ґратки. У просторі між вузлами розміщені колективізовані валентні електрони, які утворюють “електронний газ”, що своєю присутністю “цементує” увесь кристал. Висока електропровідність металів зумовлюється легкістю переміщення колективізованих електронів. Таку специфічну взаємодію (через газ колективізованих електронів) називають *металевим зв’язком*. Він досить сильний і тому метали здебільшого мають високі температури плавлення, теплоти плавлення і сублімації. Металеві кристали міцні, але явно мають схильність до пластичної деформації. Металевий зв’язок є майже сферично-симетричним. Більшість металів мають кубічну об’ємноцентровану та кубічну гранецентровану ґратки, а деякі гексагональну.

Напівпровідникові кристали. До цієї групи відносять речовини виключно на основі їхньої специфічної електропровідності. Із структурного погляду це частіше кристали типу йонних (наприклад, Cu_2O) чи металевих (германій).

3.6.4. Дефекти в кристалах

Дефектами кристалічної ґратки називають відхилення від упорядкованого розміщення частинок у вузлах ґратки.

Макроскопічні дефекти виникають у процесі утворення і росту кристалів (тріщини, домішки та ін.).

Мікроскопічні дефекти зумовлені мікроскопічними відхиленнями від періодичності.

Мікроскопічні дефекти поділяють на точкові та лінійні.

Точкові дефекти руйнують тільки ближній порядок.

Типи точкових дефектів:

Вакансія – відсутність атома у вузлі кристалічної ґратки.

Міжвузловий атом – атом, що розміщується між вузлами.

Домішкові атоми – атоми домішки, які розміщуються між вузлами (*домішка вторгнення*) або заміщають атоми основної речовини (*домішка заміщення*).

Лінійні дефекти порушують дальній порядок. Серед лінійних дефектів особливе місце займають *дислокації*, що порушують правильне чергування атомних площин. Розрізняють крайові та гвинтові дислокації.

Крайова дислокація утворюється, якщо одна із атомних площин обривається всередині кристала.

Гвинтова дислокація утворюється внаслідок зміщення двох півплощин на один період так, що одержується одна атомна площина, зігнута по гвинтовій поверхні.

Дислокації кількісно характеризуються густиною та вектором Бюргерса.

Густина дислокацій – кількість дислокацій, що припадає на одиницю площі поверхні кристала. Для деформованих кристалів густина дислокацій дорівнює $(10^{10} - 10^{12}) \text{ см}^{-2}$.

Вектор Бюргерса виражає міру спотворення ґратки, зумовлену наявністю дислокацій. Якщо здійснювати обхід від початкової точки a по контуру, взявши за крок ціле число атомних відстаней, то у кристала правильної структури кінцева точка збігається з початковою точкою. Якщо в середині обходу міститься лінія дислокацій, то початкова точка a і кінцева a' не збігаються. Вектор, який проведено від a' до a називають *вектором Бюргерса*.

3.6.5. Теплоємність твердих тіл

Експериментальні дані із теплоємності твердих тіл підлягають простій закономірності у випадку атомарних кристалів.

Дюлонг і Пті встановили, що за звичайних температур теплоємність для більшості металів однакова та дорівнює:

$$C = 6,2 \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \quad (25 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}).$$

Цю закономірність легко пояснити у межах класичної кінетичної теорії, за якою частинка в вузлі ґратки може виконувати коливання за трьома взаємно перпендикулярними напрямками, тобто мати три коливні ступені вільності ($i = 3$). За законом Больцмана про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності на кожну ступінь вільності припадає $kT/2$. При коливанні частинки у вузлі її енергія складається із кінетичної і потенціальної:

$$E = E_k + E_n = 2E_k = 2 \frac{i}{2} kT = ikT, \quad \text{де } i = 3.$$

Внутрішня енергія U моля кристала:

$$U = N_A 3kT = 3RT.$$

Молярна теплоємність кристала:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Це і є закон Дюлонга і Пті:

Атомна теплоємність всіх хімічно простих кристалів за достатньо високих температур однакова і дорівнює

$$C = 3R \left(25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right).$$

Якщо тверде тіло є хімічним з'єднанням (наприклад, NaCl), то кількість частинок у молі дорівнює nN_A , де n – кількість атомів у молекулі (для NaCl кількість частинок у молі дорівнює $2N_A$, оскільки в одному молі NaCl міститься N_A атомів Na і N_A атомів Cl).

Молярна теплоємність твердих хімічних з'єднань дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, що входять до неї

$$\left(C = 3nR = 25 \cdot n \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

Це є закон Джоуля і Коппа.

Відхилення від цих законів (особливо за низьких температур) пояснюють на підставі квантових уявлень.

3.7. Рідкий стан речовини

Рідина є агрегатним станом речовини, властивості якого є проміжними між властивостями газового та твердого агрегатних станів. У газах спостерігається хаотичний розподіл молекул, у твердих тілах спостерігається дальній порядок – молекули утворюють кристалічну ґратку. У рідинах наявний ближній порядок у розміщенні молекул – упорядковане розташування лише найближчих (сусідніх) молекул. Молекули рідини дуже рухливі. Вони виконують тепловий

рух – коливаються біля положень рівноваги упродовж деякого часу, після чого стрибком переходять у нове положення, яке розташоване на віддалі порядку міжатомної. Енергія їх міжмолекулярної взаємодії порівняна з кінетичною енергією теплового хаотичного руху. Віддаль r (порядка 10^{-9} м), на якій можна знехтувати силами притягання між молекулами рідини, називають *радіусом міжмолекулярної дії*. Сферу радіусом r називають *сферою молекулярної дії*.

3.7.1. Кінетичні властивості рідин

Текучість (в'язкість) є найхарактернішою властивістю рідин.

Більшість рідин є *ньютонівськими рідинами*, тобто такими, які за ламінарної течії підкоряються закону Ньютона для рідин:

$$F_T = \eta \frac{du_x}{dy} S, \quad (3.106)$$

де F_T – сила тертя між шарами рідини; $\frac{du_x}{dy}$ – похідна від

швидкості течії u_x по координаті, що перпендикулярна до шарів; η – коефіцієнт в'язкості. В'язкість залежить від температури. На рис. 3.32 зображено типовий графік $\eta = \eta(T)$ рідини та насиченої пари за ортобаричних умов.

Зміну в'язкості рідини з підвищенням температури за ортобаричних умов можна описати *формулою Бачинського*:

$$\eta = \frac{c}{\nu - \omega}, \quad (3.107)$$

де c і ω – деякі константи; а ν – питомий об'єм рідини, який збільшується з підвищенням температури. До цієї формули температура входить неявно через питомий об'єм ν .

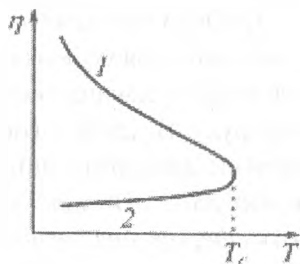


Рис. 3.32. Типовий графік температурної залежності коефіцієнта в'язкості η рідини – (1) та насиченої пари – (2) за умови їх співіснування

Френкель і Арреніус описували температурну залежність в'язкості рідин експоненціальним виразом, в якому температура фігурує явно:

$$\eta = Ae^{\frac{U^*}{kT}}, \quad (3.108)$$

де U^* – енергія активації, що дорівнює тій мінімальній енергії, яка потрібна для переміщення молекули із одного тимчасового положення рівноваги в інше; A – константа.

Андріаде запропонував формулу, яка враховує і вплив зміни температури, і вплив зміни тиску:

$$\eta \nu^{1/3} = Ae^{\frac{BP}{T}}, \quad (3.109)$$

де A і B – деякі константи, які характеризують дану речовину, ν , P і T – питомий об'єм, тиск і температура.

Дифузія, і особливо самодифузія, в рідинах вивчені значно менше, ніж в'язкість. Коефіцієнт дифузії D рідин здебільшого вимірюють в ортобаричних умовах. Експериментальне значення коефіцієнта дифузії D експоненціально зростає зі збільшенням температури. Залежність D від тиску прийнято описувати степеневою формулою:

$$D \sim |(P - P_c)/P_c|^\delta, \quad (3.110)$$

де $(P - P_c)/P_c$ – зведений тиск; δ – показник степеня, який визначається експериментально.

Теплопровідність рідин вивчена менше. Для прикладу на рис. 3.33 зображено температурну залежність коефіцієнта теплопровідності рідини і співіснуючої з нею пари.

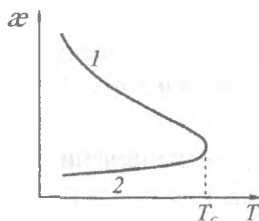


Рис. 3.33. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності α рідини – (1) та її пари – (2) за умови їхнього співіснування

3.7.2. Рівноважні властивості рідин

Теплове розширення. За фіксованого тиску і умов, далеких від критичних, об'єм рідини з невеликими змінами температур змінюється майже лінійно:

$$V \approx V_0(1 + \alpha_p t), \quad (3.111)$$

де α_p – коефіцієнт теплового розширення за постійного тиску.

Густина. Температурну залежність густини рідини та співіснуючої з нею пари зображено на рис. 3.34.

Для залежності півсуми густин рідини ρ_p і газу ρ_g від температури на графіку одержуємо майже пряму лінію

$$\frac{\rho_p + \rho_g}{2} \approx \rho_c + \gamma(T_c - T), \quad (3.112)$$

яку називають або “прямолінійним діаметром”, або формулою Кальєте-Матіасса.

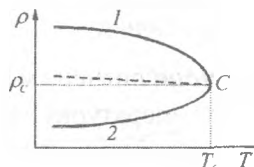


Рис. 3.34. Температурна залежність густин рідини – (1) та пари – (2) за умови їхнього співіснування; пунктирною лінією показано зміну півсуми їхніх густин із температурою

Емпіричну формулу для піврізниці ρ_p і ρ_r запропонували Гольдхамер і Гугенгейм:

$$\frac{\rho_p - \rho_r}{\rho_c} \approx \frac{7}{2} \cdot \sqrt[3]{(T_c - T)/T_c}. \quad (3.113)$$

Ізотермічну стисливість рідин можна описати формулою:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (3.114)$$

За умов, далеких від критичного стану, ізотермічна стисливість рідин менша від ізотермічної стисливості газів і більша від ізотермічної стисливості твердих тіл. Формальне пояснення малої стисливості рідини можна одержати з рівняння Ван-дер-Ваальса, за яким до зовнішнього тиску P додається внутрішній тиск P_i :

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(C_v T - \frac{a}{V} \right) = \frac{a}{V^2}, \quad (3.115)$$

Розрахунки показують, що у воді внутрішній тиск P_i дорівнює декільком десяткам тисяч атмосфер. Тому для поміт-

ної зміни об'єму рідини треба створити зовнішній тиск такого ж порядку.

Залежність ізотермічної стисливості K_T від тиску і температури досить складна. Але за кожної фіксованої температури зміна похідної $-(\partial V/\partial P)_T$ зі зміною тиску досить добре передається напівемпіричною формулою Тейта:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{A}{P - B(T)}. \quad (3.116)$$

де A – коефіцієнт, величина якого майже не змінюється з температурою і приблизно однакова для всіх рідин, а $B(T)$ – коефіцієнт, що змінюється з температурою.

З наближенням до критичної точки ізотермічна стисливість рідин прямує до нескінченності. Для ортобаричних умов ця залежність зображена на рис. 3.35 і добре описується формулою:

$$K_T = \Gamma \left| (T - T_c) / T_c \right|^{-1.3}, \quad (3.117)$$

де $(T - T_c) / T_c$ – приведена температура; а Γ – деяка константа, різна для різних речовин.

Теплоємність. За умов, далеких від критичних, у рідин, як і у кристалів, для теплоємності справджується нерівність $C_p > C_v$ за рахунок того, що коефіцієнт теплового розширення $\alpha_p \approx 0$.

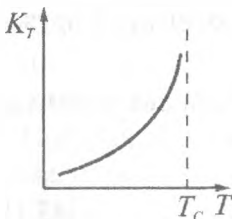


Рис. 3.35. Температурна залежність ізотермічної стисливості K_T рідини в ортобаричних умовах

Для питомих теплоємностей маємо:

$$c_p = c_v + T \frac{\alpha_p^2}{\rho K_T}. \quad (3.118)$$

З цієї формули, куди входить коефіцієнт теплового розширення α_p , у 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. Теплоємність c_p з наближенням до критичної точки прямує до нескінченності за таким самим законом, як і ізотермічна стисливість. Ця особливість зумовлена появою величезних флуктуацій екстенсивних величин (зокрема, густини).

3.7.3. Поверхневі властивості рідин

Усередині об'єму рідин сили, що діють на молекулу з боку оточуючих молекул, загалом скомпенсовані. У поверхневому шарі рідини молекули знаходяться в особливих умовах: на молекулу, що перебуває поблизу поверхні діє результуюча сила притягання з боку молекул, що знаходяться в об'ємі рідини. Тому молекули поверхневого шару рідини мають більшу потенціальну енергію, ніж молекули всередині рідини. Товщина цього шару визначається радіусом міжмолекулярної взаємодії і становить $\sim 10^{-9}$ м.

Ця додаткова енергія, яку називають *поверхневою енергією*, пропорційна до площі поверхні. Коефіцієнт пропорційності називають *коефіцієнтом поверхневого натягу*. Поверхневий шар рідини аналогічний розтягнутій пружній плівці.

Поверхневий натяг. Можна записати два вирази для коефіцієнта поверхневого натягу σ

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S} \text{ та } \sigma = \frac{f_l}{l}, \quad (3.119)$$

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 треба 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.

Величина коефіцієнта поверхневого натягу σ для певної 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*:

$$\sigma = \frac{K}{\nu^{3/2}} (T_c - T - \gamma), \quad (3.120)$$

де K і γ – константи; ν – питомий об'єм; а T_c – критична температура.

Формула Етвеша має певні недоліки. Вона не точно, навіть у якісному плані, передає температурну залежність поверхневого натягу у підході до критичної температури, де коефіцієнт поверхневого натягу σ прямує до нуля.

Іншу формулу запропонували *Бачинський і Сачден*:

$$\sigma = B(\rho_p - \rho_r)^4, \quad (3.121)$$

де $B = \text{const}$, ρ_p і ρ_r – густини рідини і газу.

Змочування. Змочуванням називають явище викривлення поверхні рідини при співдотику рідини з поверхнею твердого тіла.

Поверхню рідини, що викривлена на межі з твердим тілом, називають *меніском*.

Лінію, по якій меніск перетинається з твердим тілом, називають *периметром змочування*.

Явище змочування характеризується *кутом змочування* або *краєвим кутом* θ між поверхнею твердого тіла і меніском у точках їхнього перетину (в точках периметру змочування).

Рідину називають *змочуючою тверде тіло*, якщо краєвий кут гострий: $0 < \theta < \pi/2$ і *незмочуючою*, якщо $\pi/2 < \theta < \pi$ (рис. 3.36).

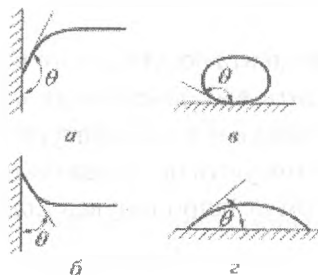


Рис. 3.36. Малюнки (а) і (б) відображають форму меніску рідини біля вертикальної твердої стінки, малюнки (в) і (г) – форму крапліни рідини на гладкій горизонтальній поверхні

Змочування вважається *ідеальним* (повним), якщо $\theta = 0$. Якщо ж $\theta = \pi$, матимемо *ідеальне* (повне) *незмочування*.

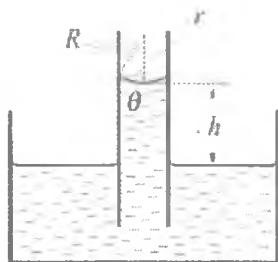
Якщо сили притягання між молекулами твердого тіла і рідини більші від сили притягання між молекулами рідини, то рідина буде змочуючою.

Якщо молекулярне притягання в рідинах перевищує сили притягання молекул рідини і молекул твердого тіла, то рідина не змочує тверде тіло.

Додатковий тиск під викривленою поверхнею рідини

Сферична викривлена поверхня створює на рідину додатковий тиск ΔP , викликаний силами поверхневого натягу. Величина цього додаткового тиску дорівнює:

Рис. 3.37. Схематичне зображення капілярного підняття рідини у вузькій циліндричній трубці



$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}, \quad (3.122)$$

де R — радіус сфери.

R є алгебраїчною величиною (рис. 3.37). Якщо центр кривизни сферичної поверхні розміщений усередині рідини, то $R > 0$ і $\Delta P > 0$. Якщо поза рідиною, то $R < 0$ і $\Delta P < 0$. Отже, якщо поверхня рідини опукла, то результуюча сила поверхневого натягу направлена всередину рідини, якщо увігнута — із рідини.

У загальному випадку додатковий тиск для довільної поверхні рідини можна описати формулою Лапласа:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.123)$$

У формулі (3.123) R_1 і R_2 є радіусами кривизни двох будь-яких взаємно перпендикулярних перетинів поверхні у певній точці.

Існування додаткового тиску під викривленою поверхнею можна продемонструвати за допомогою досліду, в якому дві мильні кульки з різними радіусами сполучені трубкою (рис. 3.38). Оскільки у кульці меншого радіуса створюється більший додатковий тиск, то вона, роздуваючи більшу кульку, сама зменшуватиметься у розмірі. Якщо сполучити труб-

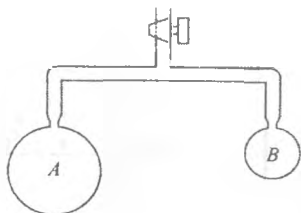


Рис. 3.38. При з'єднанні трубкою двох мильних кульок, менша роздуває більшу

кою кульки однакового радіуса, то утворюється стан нестійкої рівноваги.

Капілярні явища. Капілярами називають вузькі циліндричні трубки з діаметром, меншим від міліметра.

Капілярністю називають явища зміни рівня рідини в капілярах.

Якщо рідина змочує стінки капіляра і кут змочування $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, то вона підніматиметься в капілярі. Якщо ж

рідина не змочує стінки капіляра $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$, то вона опускатиметься в капілярі.

Висоту підняття рідини в циліндричному капілярі радіуса r у випадку змочування можна обчислити, виходячи із положення про рівність додаткового від'ємного тиску під сферичною поверхнею

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad (3.124)$$

та гідростатичного тиску, що дорівнює різниці тиску, піднятої в капілярі рідини, і тиску її парів, які знаходяться над рідиною:

$$\Delta P = (\rho_p^{\text{лік}} - \rho_r) gh. \quad (3.125)$$

Прирівнюючи праві частини виразів, одержуємо формулу Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r(\rho_p - \rho_r)g} \quad (3.126)$$

яка з врахуванням, що $\rho_r \ll \rho_p$, набирає простішого вигляду:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho_p g} \quad (3.127)$$

Із формули видно, що при заданих σ , θ , ρ_p висота підняття рідини в капілярі h обернено пропорційна до його радіусу r .

3.8. Фазові перетворення в однокомпонентних системах

3.8.1. Фазові перетворення першого роду.

Основні експериментальні дані

Фазою називають гомогенну частину неоднорідної системи, що відокремлена від інших частин системи межами розділу так, що її можна видалити з системи механічним шляхом.

Різні фази в системі, співдотикаючись між собою, можуть знаходитись у рівновазі. Умови рівноваги для системи, що складається із двох фаз (I та II):

$T_I = T_{II}$ – 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.

Хімічний потенціал визначають як термодинамічний потенціал $\Phi = U - TS + PV$ у розрахунку на одну частинку: $\mu = \Phi/N$, де N – кількість частинок.

Зі зміною умов рівноваги речовина може переходити з однієї фази в іншу.

Процеси, при яких речовина переходить із однієї фази в іншу, називають фазовими переходами.

За класифікацією Еренфеста розрізняють фазові переходи першого роду (Ф. п. I р.) і фазові переходи другого роду (Ф. п. II р.).

До фазових переходів першого роду відносять випаровування і конденсацію, плавлення і кристалізацію, сублімацію (возгонку) і десублімацію.

На рис. 3.39, а зображено схему досліду зі здійснення конденсації та кристалізації при зменшенні об'єму речовини шляхом введення поршня у циліндр. За фіксованої температури, яка менша від критичної для певної речовини, на ізотермі (рис. 3.39, б) спостерігаються дві горизонтальні ділянки, що відповідають фазовим переходам газу у рідину (1–2) та рідини у твердий стан (3–4).

Параметри P , V , T , при яких існує певна речовина, зв'язані між собою рівнянням стану, яке зображається поверхнею у просторі P, V, T (рис. 3.40). На цій поверхні знаходяться ділянка існування кристала k , газу g і рідини r , критична точка C , потрійна точка, а також ділянки, які відповідають фазовим перетворенням. Властивості цієї поверхні такі:

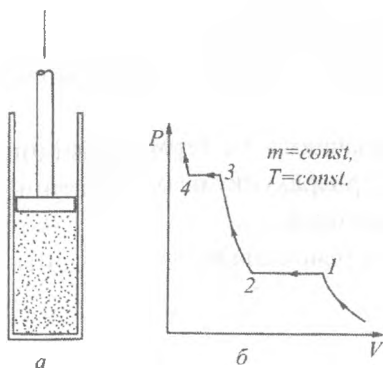


Рис. 3.39 Схема досліду для здійснення фазового переходу газ-рідина та рідина-тверде тіло

1. Поверхня P - V - T є суцільна (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 по V . У цих областях тиск P має однозначну залежність від температури ($P = P(T)$) і неоднозначну від об'єму ($P \neq P(V)$):

3. Якщо стан системи описується конфігураційною точкою, що лежить в області неоднозначностей по V , то однокомпонентна система складається із двох ($p + z, k + p, k + z$) або трьох фаз ($k + p + z$).

Фазовий перехід першого роду – це такий процес, за якого переміщення конфігураційної точки на діаграмі стану відбувається через область неоднозначності по V (рис. 3.40). Якщо процес почали в точці a в кристалічній фазі і прийшли в точку b по будь-якому шляху в рідку фазу, то вважатимемо, що відбувся фазовий перехід першого роду. 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 треба так змінювати параметри стану, щоб переводити систему із точки c в точку d перегинаючи область неоднозначності по V .

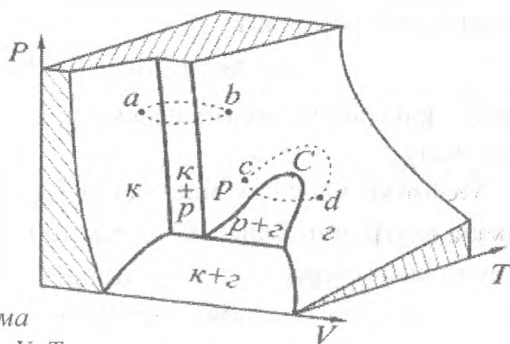


Рис. 3.40. Діаграма стану речовини P - V - T

3.8.2. Поведінка термодинамічних величин при фазових переходах першого роду

При всіх Ф. п. I р. наявні такі особливості поведінки питомих фізичних величин.

1. При ізотермічному проведенні дослідів ($T = \text{const}$) квазістатичний Ф. п. I р. протікає при $P = \text{const}$, при цьому питомий об'єм речовини v змінюється стрибком:

$$v_{II} \neq v_I \text{ або } \Delta v = v_{II} - v_I \neq 0, \quad (3.128)$$

де індекси I, II означають першу і другу фази.

2. При протіканні Ф. п. I р. наявне поглинання (або виділення) прихованої теплоти переходу λ , а оскільки питома прихована теплота переходу при T_{en} дорівнює:

$$\lambda = T_{\text{en}}(s_{II} - s_I) \neq 0, \quad (3.129)$$

де T_{en} – температура співіснування фаз, то спостерігається стрибок питомої ентропії

$$\Delta s = (s_{II} - s_I) \neq 0. \quad (3.130)$$

3. Оскільки прихована теплота λ при Ф. п. I р. виділяється або поглинається при $P = \text{const}$, то вона дорівнює різниці питомих ентальпій

$$\lambda = h_{II} - h_I \text{ і } \Delta h \neq 0, \quad (3.131)$$

тобто питома ентальпія h також змінюється стрибком.

4. Приховану теплоту λ за першим законом термодинаміки можна розписати:

$$\lambda = \Delta u + p_{\text{en}} \Delta v = \lambda_i + \lambda_e, \quad (3.132)$$

де λ_i – внутрішня теплота переходу; λ_e – зовнішня теплота переходу.

Оскільки з дослідів відомо, що $\lambda_i > \lambda_e$, то при Ф. п. I р. зміна внутрішньої енергії $\Delta u \neq 0$, тобто наявний стрибок внутрішньої енергії:

$$\Delta u = u_{II} - u_I \neq 0. \quad (3.133)$$

5. Об'єднуючи пп. 2 і 4, можна записати:

$$T_{\text{сн}}(S_{II} - S_I) = (u_{II} - u_I) + p_{\text{сн}}(v_{II} - v_I), \quad (3.134)$$

а, розкривши дужки, знайти:

$$u_{II} - T_{\text{сн}}S_{II} + p_{\text{сн}}v_{II} = u_I - T_{\text{сн}}S_I + p_{\text{сн}}v_I, \quad (3.135)$$

або $\varphi_I = \varphi_{II}$, $\Delta\varphi = 0$, тобто Φ . п. I р. протікає за сталого значення питомого термодинамічного потенціалу Гіббса ($\varphi = \text{const}$).

6. Пункти 1 і 2 дають інформацію про поведінку перших похідних від термодинамічного потенціалу Гіббса по його природних змінних P і T :

$$\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T = \Delta v \neq 0, \quad \Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P = \Delta s \neq 0, \quad (3.136)$$

тобто перші похідні від питомого термодинамічного потенціалу Гіббса при Φ . п. I р. змінюються стрибком.

7. Із визначення $f = u - Ts = \varphi - Pv$ випливає:

$$\Delta f = \Delta \varphi - P_{ci} \Delta v = -P_{ci} \Delta v \neq 0, \quad (3.137)$$

тобто вільна енергія Гельмгольца f при Φ . п. I р. змінюється стрибком.

8. Особливо важливим для аналізу фазових переходів є те, що при Φ . п. I р. справджується рівність:

$$\varphi_I(P_{\text{сн}}, T_{\text{сн}}) = \varphi_{II}(T_{\text{сн}}, P_{\text{сн}}). \quad (3.138)$$

Для кожного конкретного типу Φ . п. I р. ця рівність теоретично вказує на існування однозначного взаємного зв'язку між тиском і температурою для станів двох співіснуючих фаз.

На підставі формул пунктів 1, 2, 5 можна дати сучасне строге визначення Φ . п. I р. :

Фазовими перетвореннями першого роду називають такі квазістатичні перетворення речовини, за яких хоча б одна з перших похідних від термодинамічного потенціалу, який сам не має розриву, змінюється стрибком.

3.8.3. Форма кривих фазової рівноваги.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Абсолютні значення стрибків термодинамічних функцій при фазових переходах першого роду змінюються вздовж ліній фазових рівноваг і зв'язані з її формою. Для співіснуючих фаз при ф. п. I роду

$$\varphi_I = \varphi_{II}, \text{ а } d\varphi_I = d\varphi_{II},$$

$$d\varphi_I = -s_I dT + v_I dP,$$

$$d\varphi_{II} = -s_{II} dT + v_{II} dP,$$

звідси

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]^{\text{сп}} = \frac{-\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T} = \frac{S_{II} - S_I}{v_{II} - v_I} = \frac{\lambda}{T(v_{II} - v_I)}, \quad (3.139)$$

або

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]^{\text{сп}} = \frac{L}{T(V_{II} - V_I)}, \quad (3.140)$$

де $L = \lambda\mu$ – молярна прихована теплота переходу; $V_{II} = v_{II}\mu$ і $V_I = v_I\mu$ – молярні об'єми першої (I) і другої (II) співіснуючих фаз; μ – молярна маса.

У такому вигляді це рівняння відоме, як *рівняння Клапейрона-Клаузіуса*. Воно є диференціальним рівнянням кривих фазових рівноваг на площині P – T . Воно пов'язує між собою три величини, які вимірюють 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 відомі, то

за допомогою формули Клапейрона–Клаузіуса можна знайти третю невідому характеристику.

Явний вигляд рівняння кривої фазової рівноваги $P_{\text{сп}} = P(T)$ можна знайти шляхом інтегрування рівняння Клапейрона–Клаузіуса. Тому треба мати дані з температурної залежності прихованої теплоти переходу $L = L(T)$ та дані з температурної залежності зміни об'єму $(V_{\text{II}} - V_{\text{I}}) = f(T)$.

На рис. 3.41 схематично зображено типові експериментальні криві для температурної залежності прихованої теплоти випаровування L (рис. 3.41, а) та температурної залежності густин співіснуючих рідини і пари (рис. 3.41, б), яка відображає температурну залежність $(v_c - v_p)$, бо $\rho = 1/v$.

Криву температурної залежності L можна описати теоретично обґрунтованою формулою Ю. І. Шиманського:

$$\frac{L}{L_0} = th \frac{L/L_0}{T/T_c}, \quad (3.141)$$

де L_0 – екстрапольоване до $T = 0$ К значення прихованої теплоти.

Для густин співіснуючих рідини і пари існують:

– правило прямолінійного діаметра Кальєте–Матіаса

$$\frac{\rho_p + \rho_n}{2} = \rho_c + \gamma(T_c - T) \quad (3.142)$$

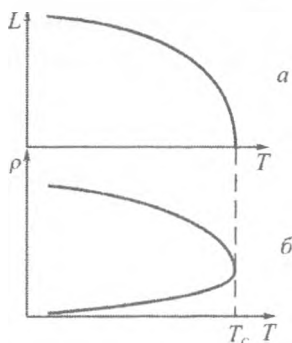


Рис. 3.41. Температурні залежності прихованої теплоти випаровування – (а) та густин співіснуючих рідини і пари – (б)

та формула Гугенгейма

$$\frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_c} = \frac{7}{2} \sqrt[3]{\frac{T_c - T}{T_c}}, \quad (3.143)$$

де T_c – критична температура; ρ_c – критична густина.

Використовуючи ці формули, можна для випадку паротворення розрахувати криву температурної залежності

$$P_{\text{спів}} = f(T_{\text{спів}}).$$

Інтегрування формули Клапейрона–Клаузіуса можна здійснити наближено біля потрібної точки для фазового переходу випаровування і конденсації, де справджується наближена рівність:

$$L_{\text{вип}} \approx L_{\text{конд}} = \text{const} \text{ і } V_g - V_p \approx V_g \approx \frac{RT}{P}. \quad (3.144)$$

За цих спрощень рівняння Клапейрона–Клаузіуса наближено можна записати так:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]^{\text{сп}} \approx \frac{L_{\text{вип}}}{RT^2} P, \quad (3.145)$$

або після розділення змінних переписати у вигляді:

$$\frac{dP}{P} = \frac{L_{\text{вип}}}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (3.146)$$

Якщо проінтегрувати цей вираз від потрібної точки O (де $P = P_0$) до довільної точки на кривій випаровування, то одержимо:

$$\ln P \Big|_{P_0}^P = - \frac{L_{\text{вип}}}{R} \frac{1}{T} \Big|_{T_0}^T, \quad (3.147)$$

звідси

$$\ln P = \ln P_0 = \left[- \frac{L_{\text{вип}}}{RT} + \frac{L_{\text{вип}}}{RT_0} \right]. \quad (3.148)$$

Отже, вираз для температурної залежності тиску насиченої пари при співіснуванні рідини та пари має вигляд:

$$P = Ae^{-\frac{I_{\text{вип}}}{RT}}, \text{ де } A = P_0 e^{\frac{I_{\text{вип}}}{RT_0}} = \text{const}. \quad (3.149)$$

Ця експоненціальна залежність тиску насиченої пари від температури непогано описує дослідні дані майже в усій області від потрійної і до критичної точки.

Аналогічно можна розглянути *явище сублимації* (возгонки) біля потрійної точки O та одержати подібну експоненціальну формулу, в якій фігуруватиме теплота возгонки в потрійній точці $L_{\text{возг}, O}$

$$P = Be^{-\frac{I_{\text{возг}}}{RT}}, \text{ де } B = P_0 e^{\frac{I_{\text{возг}}}{RT_0}} = \text{const}. \quad (3.150)$$

Значення $L_{\text{возг}, O} \geq L_{\text{вип}, O}$, бо $L_{\text{возг}, O} = L_{\text{тан}, O} + L_{\text{пл}, O}$. Звідси випливає, що в потрійній точці справджується таке співвідношення для похідних:

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]^{\text{возг}} > \left[\frac{dP}{dT} \right]^{\text{вип}}. \quad (3.151)$$

Через потрійну точку O проходить також і крива плавлення OB (рис. 3.42). Із експерименту відомо, що $L_{\text{пл}} \ll L_{\text{тан}}$ і, що особливо важливо, $V_p - V_k \approx 0$, до того ж ця різниця може бути і більшою від нуля, що властиво для більшості речовин, і меншою від нуля (наприклад, для H_2O і деяких інших речовин). Відповідно крива плавлення має нескін-

ченне значення похідної $\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]^{\text{пл}} \approx \pm \infty$, тобто сама крива плавлення йде майже вертикально на діаграмі P - T (рис. 3.42).

Всі три розглянуті криві (AO , OB та OC) перетинаються у потрійній точці O , маючи свої продовження за нею, які відповідають метастабільним двофазним рівновагам.

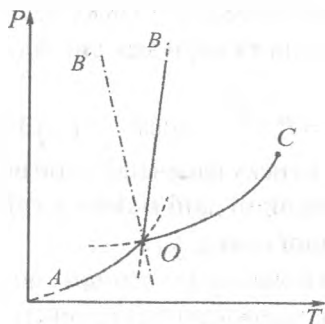


Рис. 3.42. Два варіанти діаграми стану ідеальної рідини біля потрійної точки O рідина-кристал-газ

3.8.4. Фазові перетворення другого роду. Співвідношення Еренфеста

За класифікацією Еренфеста маємо такі визначення.

Фазовими переходами першого роду (Ф. п. I р.) називають фазові перетворення, за яких перші похідні від термодинамічного потенціалу $\varphi(T, P)$ змінюються стрибкоподібно.

Отже, стрибкоподібно змінюється ентропія $-s = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P$,

питомий об'єм $v = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T$.

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.) називають фазові перетворення, за яких перші похідні від термодинамічного потенціалу $\varphi(T, P)$ неперервні, а другі похідні від термодинамічного потенціалу $\varphi(T, P)$ (всі або деякі) змінюються стрибком.

Другі похідні від φ по T, P мають вигляд:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \right] = -\frac{c_p}{T}, \quad (3.152)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -v \left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] = -v K_T, \quad (3.153)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial P}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{v}{v} = v \alpha_p, \quad (3.154)$$

звідси видно, що другі похідні від термодинамічного потенціалу $\varphi(T, P)$ пов'язані 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

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P.$$

Отже, 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 $P = \text{const}$ значення $dT = 0$, 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. За певної температури, що теж називають точкою Кюрі, відбувається втрата речовиною сегнетоелектричних властивостей. Речовина стає діелектричною.

3. *Перетворення "порядок-беспорядок" у бінарних твердих сплавах* (у двокомпонентних системах). При низьких температурах у сплавах існує повний порядок у розміщенні структурних одиниць. Під час нагрівання цей порядок порушується, а з досягненням "температури розупорядкування" він зникає. За температури розупорядкування спостерігається зростання теплоємності C_p ("аномалія C_p ").

4. *Перетворення провідник-надпровідник.* Цей перехід спостерігається при пониженні температури (і досягненні температур, близьких до 0 К) і супроводжується різким зростанням провідності матеріалу.

5. *Перетворення звичайного рідкого гелію HeI у другу рідку модифікацію HeII.*

При Ф. п. II р. не відбувається розділу на фази. Цей перехід відбувається одночасно у всьому об'ємі речовини.

Рівняння Клапейрона–Клаузіуса у випадку Ф. п. II р. втрачає зміст, бо $S_{II} - S_I = 0$ і $v_{II} - v_I = 0$, при цьому дріб у

рівнянні набирає невизначеного вигляду $\left(\frac{0}{0}\right)$.

ДОДАТКИ

Додаток № 1

Національний університет
“Києво-Могильанська академія”
Кафедра фізико-математичних наук

Програма навчальної дисципліни

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА

Анотація

Базова дисципліна циклу експериментальної фізики. Має на меті: вивчення фізичних властивостей речовин у різних агрегатних станах у зв'язку з їхньою внутрішньою будовою (структурою, взаємодією між частинками та типом міжмолекулярного руху). Методами молекулярної фізики є: фізичний експеримент та теоретичні методи (статистичні, термодинамічні, фізичних моделей, гіпотез). Готує студентів до самостійного розв'язання фізичних задач та до сприйняття широкого кола явищ, які вивчають у спеціальних курсах, зокрема в фізиці фазових переходів, статистичній фізиці, хаос та дисипативні структури, моделювання фізичних і біологічних процесів.

1. Вступ

Предмет, задачі і методи молекулярної фізики. Попередні відомості про різні агрегатні стани речовини. Типова діаграма стану чистої речовини. Головні розділи курсу. Основні експериментальні відомості про P - V - T властивості розрідженого газу.

[1] 5–14, [2] 9–13, [3] 2–23, [6] 9–14, [7] 11–20, [10] 4–15.

2. Основи термодинаміки

Метод постулатів у фізиці. Основні поняття термодинаміки. Основні типи станів термодинамічних систем та типові термодинамічні процеси. Квазістатичні, квазірівноважні і оборотні процеси. Емпіричний шлях знаходження рівняння рівноважних станів розрідженого газу. Закон збереження і перетворення енергії для замкнутих термодинамічних систем. Перший закон термодинаміки. Теплоємність термодинамічних систем. Застосування першого закону термодинаміки до описання найпростіших ізопроцесів в ідеальному газі. Колові процеси (цикли). Другий закон термодинаміки. Теплові машини, холодильні машини і теплові насоси. Цикл Карно. Термодинамічна шкала температур. Співвідношення Клаузіуса. Ентропія. Критерії рівноваги найпростіших замкнутих термодинамічних систем. Характеристичні функції і термодинамічні потенціали. Пізнавальне значення першого і другого законів термодинаміки. Статистичні закономірності. Елементарні відомості з теорії ймовірностей. Теплова теорема Нернста та її головні застосування. Поведінка ентропії неізолюваних та відкритих систем.

[1] 15–98, [2] 13–189, [3] 161–281, [4] 119–132, 140–196, [5] 336–365, [6] 45–80, 91–165, [7] 114–133, 156–214, 96–135, 245–309, [8] 96–135, 245–309, [9] 67–94, 115–152, [10] 51–98, [11] 22–81.

3. Елементарна молекулярно-кінетична теорія газів

Метод моделей у сучасній фізиці. Модель ідеального газу та теоретичний шлях встановлення рівняння рівноважного стану розрідженого газу. Одержання основних рівнянь молекулярно-кінетичної теорії газів. Газокінетична трактовка абсолютної температури. Експериментальне визначення

швидкостей газових молекул. Досліди з молекулярними пучками Одержання формули розподілу молекул за швидкостями. Ідеальний газ у полі зовнішніх потенціальних сил. Об'єднання законів Максвелла і Больцмана та узагальнення одержаних формул. Розподіл Гіббса. Вагомість газу. Від'ємні абсолютні температури. Експериментальне визначення числа Авогадро. Досліди Перрена.

[1] 100–133, [2] 193–329, [3] 54–122, [4] 65–87, [5] 255–296, [6] 195–226, [7] 33–65, [8] 18–96, [9] 10–65, 115–152, [10] 15–51, [11] 114–132.

Теплоємність газів

Основні експериментальні результати по дослідженню розріджених одно- і двоатомних газів. Класична теорія теплоємності розріджених газів та її недоліки. Закон рівномірного розподілу енергії по механічних ступенях вільності та межі його застосування. Поняття про квантову теорію теплоємності розрідженого газу.

[1] 134–141, [2] 308–325, [4] 132–140, [5] 266–269, [6] 226–244, [7] 133–156.

4. Флуктуації фізичних величин

Попередні відомості про флуктуації макроскопічних фізичних величин. Елементи термодинамічної теорії флуктуацій. Явища, які безпосередньо зумовлюються флуктуаціями. Флуктуації у броунівському русі та розсіянні світла. Обмеження чутливості вимірювальних приладів. Нові тенденції врахування флуктуацій в теорії.

[1] 144–158, [2] 272–278, [3] 44–54, [4] 55–66, [6] 313–320, [11] 111–114.

5. Основи фізичної кінетики. Явища переносу в газах

Довжина вільного пробігу молекул газу в моделі твердих сфер. Рівняння переносу. Явище дифузії в газах. Елементарна молекулярно-кінетична теорія дифузії газів. Внутрішнє тертя в газах. Явище теплопровідності в газах. Співставлення різних явищ переносу в газах. Термодифузія та поняття про інші перехресні явища переносу. Явища переносу при великих розрідженнях. Ефузія.

[1] 144–187, [2] 497–548, [3] 143–161, [4] 355–374, [5] 296–316, [6] 345–386, [7] 68–100, [8] 135–184, [9] 168–181, [10] 123–146, [11] 136–149.

6. Реальні гази та їх конденсація

Експериментальні P - V - T - m дані по рівноважних станах газів з відображенням процесу конденсації та стиснення рідини. Емпіричний шлях встановлення наближеного рівняння рівноважних станів реального газу. Теоретичний шлях одержання рівняння рівноважних станів реального газу. Рівняння Ван-дер-Ваальса та його аналіз, співставлення з дослідями. Міжмолекулярна взаємодія як причина відхилення від ідеального газу. Найпростіші модельні потенціали міжмолекулярних сил. Критична точка рідина–пара за Ван-дер-Ваальсом. Внутрішня енергія та інші термодинамічні функції газу Ван-дер-Ваальса. Ефекти Джоуля та Джоуля-Томсона. Зрідження газів і деякі класичні методи одержання низьких температур. Найпростіші оборотні ізопроцеси з одним молекулою ван-дер-ваальсівського газу. Поширення звуку в газах.

[1] 193–232, [2] 336–376, [3] 309–361, [4] 237–262. [5] 316–336, [7] 216–251, [8] 213–245, 369–386, [9] 199–223, [10] 98–123, [11] 158–179, [12] 1–45.

7. Твердий стан речовини

Основні макровластивості твердих тіл. Моно- і полікристали. Внутрішня будова кристалів. Класифікація кристалів за типом структурних одиниць і природою сил, які діють між ними. Принцип щільної упаковки та його прояви. Механічні, термічні та калоричні властивості кристалів. Найпростіші моделі кристалів. Елементи теорії фізичних властивостей твердих тіл. Теорія Дебая теплоємності кристалів. Теплове розширення кристалів. Ангармонічна модель. Явища переносу у кристалах. Точкові дефекти. Дислокації. Пластичність кристалів. Сучасні проблеми фізики твердого тіла. Поняття про будову та властивості полімерів.

[1] 235–271, [2] 381–408, [3] 423–476, [4] 301–334, 345–352, [5] 365–372, [6] 540–574, [7] 251–304, 321–336, [8] 401–471, [9] 247–284, [10] 155–192, [11] 194–217, 245–255.

8. Рідкий стан речовини

Кінетичні і рівноважні властивості рідин. Поверхневий натяг рідин. Додатковий тиск, що зумовлений викривленою поверхнею. Поділ рідин за типом структурних одиниць і характером міжчастинкової взаємодії. Структура простих рідин. Пояснення фізичних властивостей рідин на основі деяких модельних уявлень про їх внутрішню будову. Явища на границі поділу різних середовищ. Рідкі кристали.

[1] 272–302, [2] 408–417, [3] 375–410, [4] 262–271, 278–285, [5] 374–387, [6] 438–470, [7] 336–351, 376–392, [8] 309–361, [9] 226–247, [10] 192–216, [11] 217–234.

9. Фазові перетворення в однокомпонентних системах

Поняття фази. Основні експериментальні дані по типовим фазовим переходам першого роду. Діаграми стану чистих речовин. Поведінка термодинамічних величин при фазових переходах першого роду. Форма кривих фазової рівноваги. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Вплив кривизни поверхні поділу фаз на фазову рівновагу рідина-газ. Явища вторгнення. Метастабільні стани речовини. Швидкість зародження нової фази. Швидкість росту нової фази. Вплив домішок на фазові переходи рідина-пара в однокомпонентних системах. Фазові перетворення другого роду. Співвідношення Еренфеста. Основні відомості про фізичні властивості гелію. Діаграма стану ізотопу ^4He . Деякі особливості властивостей ізотопу ^3He . Розчини ^4He - ^3He . Ранні експериментальні дослідження критичного стану рідин. Дослідження гравітаційного ефекту. Сучасні проблеми в дослідженнях фазових перетворень.

[1] 305–365, [2] 434–465, [3] 476–505, [4] 228–237, 271–278, 334–343, [5] 387–394, [6] 470–515, [7] 396–434, [9] 84–316, [10] 216–250, [13] 1–30, [16] 9–109, [17] 1–39.

10. Фазові перетворення у багатокомпонентних системах

Загальні відомості. Фазова рівновага та фазові перетворення рідина-газ в двокомпонентних системах. Фазові рівноваги рідина-рідина, рідина-кристал у бінарних сумішах. Умови термодинамічної рівноваги в сумішах.

[1] 372–392, [3] 511–531, [6] 515–534, [4] 285–301, [9] 318–345, [10] 250–261, [11] 238–245.

**Самостійна робота студентів
(теми рефератів та доповідей)**

1. Похибки прямих та непрямих вимірювань фізичних величин у молекулярному практикумі.
2. Похибки сумісних вимірювань фізичних величин у молекулярному практикумі.
3. Застосування методу найменших квадратів при обробці експериментальних даних.
4. Температура, методи вимірювання, термодинамічна шкала температур.
5. Технічні цикли.
6. Флуктуації фізичних величин, броунівський рух.
7. Зрідження газів, одержання низьких температур.
8. Вакуум. Одержання, вимірювання та застосування вакууму.
9. Експериментальні дослідження критичного стану рідин.
10. Гравітаційний ефект в рідинах поблизу критичної точки.
11. Форма кривої співіснування від потрійної точки до критичної.
12. Об'ємні властивості рідин.
13. Рідкі кристали.
14. Фізичні властивості речовин в твердому стані.
15. Фізичні властивості і будова полімерів.
16. Експериментальні методи вивчення теплофізичних властивостей полімерних матеріалів.
17. Фізичні властивості гелію. Діаграма стану.
18. Фазові перетворення рідина – газ у двокомпонентних системах.
19. Евтектичні сплави та тверді розчини.
20. Постановка фізичного експерименту та статистична обробка його результатів.

21. Рівняння стану.
22. Фазові рівноваги.
23. Фізичні властивості води та фазові перетворення в ній.
24. Метастабільні стани речовин.
25. Українські вчені – фізики.

Основна література

1. Шиманський Ю. І., Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. – К.: Видавничий дім “КМ Академія”, 2007. – 462 с.
2. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоєв В. М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – 567 с.
3. Клим М. М., Якібчук П. М. Молекулярна фізика. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Ів. Франка, 2003. – 543 с.
4. Сивухин Д. В. Общий курс физики: В 3 т. – Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990. – 591 с.
5. Савельев И. В. Курс общей физики: В 2 т. – Т. 1: Механика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1986. – 432 с.
6. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.

Додаткова література

7. Радченко И. В. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1965. – 479 с.
8. Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. – М.: Физматгиз, 1963. – 496 с.
9. Телеснин Р. В. Молекулярная физика. – М.: Высш. шк., 1973. – 360 с.
10. Дутчак Я. Й. Молекулярна фізика. – Л.: ЛДУ, 1973. – 254 с.
11. Овруцький А. М. Молекулярна фізика. – Дніпропетровськ, Вид-во Дніпропетровського ун-ту, 2004. – 255 с.
12. Голик А. З. Уравнение состояния реальных газов. – К.: КГУ, 1961. – 45 с.

13. Шиманская Е. Т., Шиманский Ю. И. Критическое состояние чистых веществ. – К.: КГУ, 1961. – 30 с.
14. Сугаков В. І. Фізика рідкокристалічного стану. – К.: Вища шк., 1992. – 58 с.
15. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследования термодинамических свойств веществ. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 560 с.
16. Паташинский А. З., Покровский В. П. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 381 с.
17. Шиманський Ю. І. Термодинамічна теорія критичних явищ рідина-пара, навчальний посібник. – К.: Київський університет, 1998. – 39 с.
18. Практикум з молекулярної фізики. Навчальний посібник/ Упорядник Шиманська О. Т. – К.: Видавничий дім “КМ Академія”, 2003. – 107 с.
19. Иродов И. Е. Задачи по общей физике. Изд-е 3-е. – Санкт-Петербург: Изд-во “Лань”, 2001. – 416 с.

Програма затверджена на засіданні кафедри фізико-математичних наук Національного університету “Києво-Могилянська академія”

Додаток № 2

Таблиця похідних

Функція, похідна	Функція, похідна
$y = x^n, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = nx^{n-1}$	$y = \cos x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\sin x$
$y = \frac{1}{x}, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{1}{x^2}$	$y = \operatorname{tg} x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{\cos^2 x}$
$y = x^n, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = nx^{n-1}$	$y = \operatorname{ctg} x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{1}{\sin^2 x}$
$y = \frac{1}{x}, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{1}{x^2}$	$y = \arcsin x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$
$y = \frac{1}{x^n}, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{n}{x^{n+1}}$	$y = \arccos x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$
$y = \sqrt{x}, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{x}}$	$y = \operatorname{arctg} x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{1+x^2}$
$y = e^x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = e^x$	$y = \operatorname{arctg} x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{1}{1+x^2}$
$y = e^{nx}, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = ne^{nx}$	$y = \sqrt{u}, y' = \frac{u'}{2\sqrt{u}}$
$y = a^x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = a^x \ln a$	$y = \ln u, y' = \frac{u'}{u}$
$y = \ln x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{x}$	$y = \frac{u}{v}, y' = \frac{vu' - v'u}{v^2}$
$y = \sin x, y' = \frac{\partial y}{\partial x} = \cos x$	

Таблиця інтегралів

$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}, \quad n \neq -1$	$\int \frac{1}{\cos^2 x} dx = \operatorname{tg} x$
$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$	$\int \frac{1}{\sin^2 x} dx = -\operatorname{ctg} x$
$\int \sin x dx = -\cos x$	$\int \frac{1}{1+x^2} dx = \operatorname{arctg} x$
$\int \cos x dx = \sin x$	$\int \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx = \operatorname{arcsin} x$
$\int \operatorname{tg} x dx = -\ln \cos x$	$\int \frac{1}{\sqrt{x^2-1}} dx = \ln(x + \sqrt{x^2-1})$

Грецький алфавіт

Α, α – альфа	Ι, ι – йота	Ρ, ρ – ро
Β, β – бета	Κ, κ – капа	Σ, σ – сігма
Γ, γ – гама	Λ, λ – лямбда	Τ, τ – тау
Δ, δ – дельта	Μ, μ – мю	Υ, υ – іпсилон
Ε, ε – епсілон	Ν, ν – ню	Φ, φ – фі
Ζ, ζ – дзета	Ξ, ξ – ксі	Χ, χ – хі
Η, η – ета	Ο, ο – омікрон	Ψ, ψ – псі
Θ, θ – тета	Π, π – пі	Ω, ω – омега

Деякі позасистемні одиниці

- 1 год = $3,11 \cdot 10^7$ с
 1 атм = 101,3 кПа
 1 атм = 760 мм рт. ст.
 1 бар = 100 кПа (рівно)
 1 мм рт. ст. = 133,3 Па
 1 л·атм = 101,3 Дж
 1 кал = 4,18 Дж
 1 Å = 10^{-10} м
 1 еВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж
 1 еВ = $1,6 \cdot 10^{-12}$ ерг
 1 а. о. м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г
 1 а. о. м = 931,5 МеВ

Десяткові приставки до одиниць

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| Е – екса, 10^{18} | ф – фемто, 10^{-15} |
| П – пета, 10^{15} | п – піко, 10^{-12} |
| Т – тера, 10^{12} | н – нано, 10^{-9} |
| Г – гіга, 10^9 | мк – мікро, 10^{-6} |
| М – мега, 10^6 | м – мілі, 10^{-3} |
| к – кіло, 10^3 | с – санти, 10^{-2} |
| г – гекто, 10^2 | д – деци, 10^{-1} |
| а – атто, 10^{-18} | |

Найважливіші фізичні сталі

Назва величини	Символ	Числове значення	Назва одиниці	Відомий значимий цифр
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,99 \cdot 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	9
Стала Планка	h	$6,63 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$	7
Елементарний електричний заряд	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$	Кл	8
Гравітаційна стала	G	$6,67 \cdot 10^{-11}$	$\text{Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$	4
Маса спокою електрона	m_e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	кг	7
Електрична стала вакууму	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$	8
Магнітна стала вакууму	μ_0	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$\text{Гн} \cdot \text{м}^{-1}$	8
Стала Авогадро	N_A	$6,02 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}	7
Стала Больцмана	k	$1,38 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	7
Молярна газова стала	R	8,31	$\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$	6
Об'єм моля ідеального газу при нормальних умовах	V_m	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	7
Питомий заряд електрона	e/m_e	$1,76 \cdot 10^{11}$	$\text{Кл} \cdot \text{кг}^{-1}$	7
Магнетон Бора	μ_B	$9,27 \cdot 10^{-24}$	$\text{Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$	5
Стала Стефана-Больцмана	σ	$5,67 \cdot 10^{-8}$	$\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$	6
Стала Фарадея	F	$9,65 \cdot 10^4$	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	7
Нормальний атмосферний тиск	p_0	$1,01 \cdot 10^5$	Па	6

Одиниці величин молекулярної фізики

Величина		Одиниця	
Назва	Позначення	Назва	Позначення
Термодинамічна (абсолютна) температура	T	кельвін	К
Температура Цельсія	t	градус Цельсія	$^{\circ}\text{C}$
Температурний коефіцієнт лінійного розширення	α, λ	кельвін у мінус першому степені	K^{-1}
Температурний коефіцієнт об'ємного розширення	α, β, γ		
Температурний коефіцієнт тиску	β		
Кількість теплоти	Q	джоуль	Дж
Внутрішня енергія	U, E		
Ентальпія	H		
Вільна енергія	F, A		
Теплоємність системи	C	джоуль на кельвін	Дж/К
Питома теплоємність	c	джоуль на кілограм-кельвін	$\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}}$
Молярна теплоємність при сталому об'ємі	C_V	джоуль на моль-кельвін	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
Молярна теплоємність при сталому тиску	C_p		
Ентропія системи	S	джоуль на кельвін	Дж/К
Теплопровідність	λ, κ	ват на метр-кельвін	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{K}}$

Величина		Одиниця	
Назва	Позначення	Назва	Позначення
Коефіцієнт теплопередачі	K	ват на квадратний метр-кельвін	$\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$
Теплота фазового перетворення	L	джоуль	Дж
Питома теплота фазового перетворення	λ, r	джоуль на кілограм	Дж/кг
Коефіцієнт дифузії	D	квадратний метр на секунду	$\text{м}^2/\text{с}$
Поверхневий натяг	σ	ньютон на метр	Н/м
Модуль поздовжньої пружності (Модуль Юнга)	E	паскаль	Па
Кількість речовини	n, ν	моль	моль
Молярна маса	μ	кілограм на моль	кг/моль
Стала Авогадро	N_A	моль у мінус першому степені	Моль^{-1}
Молярний об'єм	V_m	кубічний метр на моль	$\text{м}^3/\text{моль}$
Молярна газова стала (універсальна газова стала)	R	джоуль на моль-кельвін	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Стала Больцмана	k	джоуль на кельвін	Дж/К
Стала Фарадея	F	кулон на моль	Кл/моль

Додаток № 3

Таблиці фізичних властивостей речовин
у різних агрегатних станах

I. Фізичні властивості газів

Газокінетичні діаметри молекул

Речовина	Діаметр $d, 10^{-10}$ м	Речовина	Діаметр $d, 10^{-10}$ м
Азот	3,7	Ксенон	4,0
Аргон	3,6	Метан	4,44
Водень	2,7	Неон	3,54
Вуглекислий газ	4,54	Окис вуглецю	3,70
Гелій	2,15	Ртуть	3,0
Кисень	3,56	Хлор	5,44
Криптон	3,14		

**Густина ρ газів та парів
при температурі 0 °С та атмосферному тиску**

Газ, пар	ρ , кг/м ³
Азот	1,250
Ацетілен	1,175
Водень	0,090
Водяна пара (насичена при $T = 100$ °С)	0,598
Гелій	0,178
Кисень	1,429
Ксенон	5,851
Метан	0,717
Неон	0,900
Оксид вуглецю (II)	1,250
Оксид вуглецю (IV)	1,977
Повітря сухе	1,293
Спирт (пара)	2,043
Хлор	3,214
Хлороформ (пара)	5,283

**Коефіцієнт дифузії D газів і парів у повітрі
(при 0 °C і тиску 760 мм рт. ст.)**

Газ	$D, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$	Газ	$D, 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$
Аміак	0,2	Етиловий спирт	0,10
Ацетілен	0,19	Кисень	0,18
Бензин авіаційний	0,079	Кислота оцетова	0,107
Бензол	0,078	Метан	0,2
Водень	0,64	Метилловий спирт	0,13
Водяна пара	0,21	Сірковуглець	0,09
Вуглекислий газ	0,14	Толуол	0,07
Етиловий ефір	0,08		

Критичні параметри і поправки Ван-дер-Ваальса

Газ	Критична температура $T_c, \text{ K}$	Критичний тиск $P_c, \text{ МПа}$	Поправка Ван-дер-Ваальса, $a, \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$	Поправка Ван-дер-Ваальса, $b, \text{ } 10^{-6}\cdot\text{м}^3/\text{моль}$
Азот	126	3,39	0,135	3,86
Аргон	151	4,86	0,134	3,22
Водяна пара	647	22,1	0,545	3,04
Вуглекислий газ	304	7,38	0,361	4,28
Кисень	155	5,08	0,136	3,17
Неон	44,4	2,72	0,209	1,70
Хлор	417	7,71	0,650	5,62

Питома теплоємність газів і парів при нормальному атмосферному тиску

Газ або пар	Температура, °С	Питома теплоємність, кДж/(кг К)
Азот	0–200	1,00
Водень	0–200	14,20
Водяна пара	100–500	2,00
Гелій	0–600	5,20
Кисень	20–440	0,92
Оксид вуглецю (II)	26–200	1,00
Оксид вуглецю (IV)	0–600	1,00
Пари спирту	40–100	1,20
Повітря	0–400	1,00
Хлор	13–200	0,50

Постійні газів

Газ	Відносна молекулярна маса	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Теплопровідність α , мВт/м·К	В'язкість η , мкПа·с	Діаметр молекул d , нм
He	4	1,67	141,5	18,9	0,20
Ar	40	1,67	16,2	22,1	0,35
H ₂	2	1,41	168,4	8,4	0,27
N ₂	28	1,40	24,3	16,7	0,37
O ₂	32	1,40	24,4	19,2	0,35
CO ₂	44	1,30	23,2	14,0	0,40
H ₂ O	18	1,32	15,8	9,0	0,30
Повітря	29	1,40	24,1	17,2	0,35

Стандартна атмосфера (P_0 і ρ_0 – тиск і густина повітря при нормальних умовах)

Висота, м	Тиск, P/P_0	Густина, ρ/ρ_0	Температура, °C
0	1,000	1,000	15,0
1000	0,887	0,907	8,5
2000	0,784	0,822	2,0
3000	0,692	0,742	-4,5
4000	0,608	0,669	-11,0
5000	0,533	0,601	-17,5
6000	0,465	0,538	-24,0
7000	0,405	0,481	-30,5
8000	0,351	0,428	-37,0
9000	0,303	0,381	-43,0
10000	0,261	0,337	-50,0

Тиск насичених парів води

$t, ^\circ\text{C}$	Тиск P , кПа	$t, ^\circ\text{C}$	Тиск P , кПа	$t, ^\circ\text{C}$	Тиск P , кПа
0	0,61	25	3,15	60	19,9
5	0,87	30	4,23	70	31,0
10	1,22	35	5,60	80	47,3
15	1,70	40	7,35	90	70,0
20	2,33	50	12,3	100	101,3

II. Фізичні властивості рідин

Густина ρ рідин
при нормальному тиску і температурі 20 °С

Рідина	ρ , кг/м ³	Рідина	ρ , кг/м ³
Ацетон	781	Мед	1245
Вода	1000	Молоко	1028
Вода важка	1105,6	Масло касторове	960
Гліцерин	1260	Олія	926
Ефір етиловий	710	Ртуть	13546
Кров	1050	Спирт етиловий	790

Густина води (ρ_{θ}) та питома вага повітря (d)
при різних температурах

$$(d = \rho_{\text{пов}} g, \text{ Н/м}^3, g = 9,8 \text{ м/с}^2)$$

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\theta}, \text{ кг/м}^3$	$d, \text{ Н/м}^3$
15	999,13	1,201
16	998,97	1,197
17	998,80	1,193
18	998,62	1,189
19	998,43	1,185
20	998,23	1,181
21	998,02	1,177
22	997,80	1,173
23	997,57	1,169
24	997,32	1,165
25	997,07	1,161
26	996,81	1,157

Динамічна в'язкість η рідин при 20 °С (мПа·с)

Вода	1,00
Гліцерін	1480,00
Масло касторове.....	987,00
Масло машинне.....	100,00
Ртуть	1,58

Поверхневий натяг σ рідин при 20 °С (мН/м)

Вода	73
Гліцерін	62
Мильна вода	40
Ртуть	500
Спирт етиловий.....	22

**Питома теплоємність
розплавлених металів і зріджених газів**

Розплавлений метал або зріджений газ	Температура, °С	Питома теплоємність, кДж/(кг·К)
Азот	-200,4	2,01
Алюміній	660–1000	1,09
Водень	-257,4	7,41
Гелій	-269,0	4,19
Золото	1065–1300	0,14
Кисень	-200,3	1,63
Натрій	100	1,34
Олово	250	0,25
Повітря	-193,0	1,97
Свинець	327	0,16
Срібло	960–1300	0,29

III. Фізичні властивості твердих тіл

Густина ρ металів і сплавів при температурі 20 °С

Метал або сплав	ρ , кг/м ³	Метал або сплав	ρ , кг/м ³
Алюміній	2700	Натрій	986
Бронза	8700–8900	Нікель	8900
Вісмут	9800	Олово	7300
Вольфрам	19 300	Осмій (найщільніший метал)	22 610
Залізо	7874	Платина	21 460
Золото	19 320	Платино-іридієвий сплав	21 620
Калій	862	Свинець	11 340
Константан	8900	Срібло	10 500
Латунь	8300–8700	Сталь	7700–7900
Літій (найлегший метал)	539	Уран	19 040
Магній	1740	Цинк	7133
Мідь	8940	Чавун	7000–7800
Молібден	10 200	Хром	7190

**Температура плавлення $t_{пл}$,
питома теплота плавлення металів
при нормальному атмосферному тиску**

Метал	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Питома теплота плавлення, кДж/кг
Алюміній	660,4	393,0
Вольфрам	3420,0	184,0
Залізо	1539,0	270,0
Золото	1064,4	67,0
Магній	650,0	370,0
Мідь	1084,5	213,0
Натрій	97,8	113,0
Олово	231,9	59,0
Платина	1772,0	113,0
Ртуть	-38,9	12,0
Свинець	327,4	24,3
Срібло	961,9	87,0
Сталь	1300-1500	84,0
Цинк	419,5	112,2
Чавун	1100-1300	96-140

Додаток № 4**Оцінка похибок вимірювання фізичних величин****I. При прямих вимірюваннях фізичної величини X**

1. Вимірюємо: x_1, x_2, \dots, x_n .

2. Обчислюємо: $\langle y_i \rangle = \frac{\sum y_i}{n}$.

3. $\Delta x_i = \langle x \rangle - x_i$.

4. $S_{\langle x \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}$.

5. $\Delta x_{\text{вин}} = t_{\alpha, n} S_{\langle x \rangle}$ при довір. ймовірності α .

6. $\Delta x_{\text{сис}}$ – похибка вимірювального приладу.

7. $\Delta x = \sqrt{(\Delta x_{\text{вин}})^2 + (\Delta x_{\text{сис}})^2}$.

8. $X = \langle x \rangle \pm \Delta x$.

9. $\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} \cdot 100\%$.

I. При непрямих вимірюваннях фізичної величини $y = y(a, b)$

A. Для відтворюваних умов досліду

1. Вимірюємо:

1) a_1, a_2, \dots, a_n ;

2) b_1, b_2, \dots, b_n .

2. Обчислюємо як для прямих вимірів:

$$1. \langle a \rangle = \frac{\sum a_i}{n}; \quad S_{\langle a \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (\langle a \rangle - a_i)^2}{n(n-1)}};$$

$\Delta a_{\text{вун}} = t_{a,n} S_{\langle a \rangle}$ при довірчій ймовірності α ; і $\Delta a_{\text{сис}}$

$$\Delta a = \sqrt{(\Delta a_{\text{вун}})^2 + (\Delta a_{\text{сис}})^2}; \quad a = \langle a \rangle \pm \Delta a.$$

$$2. \langle b \rangle = \frac{\sum b_i}{n}; \quad S_{\langle b \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (\langle b \rangle - b_i)^2}{n(n-1)}};$$

$\Delta b_{\text{вун}} = t_{a,n} S_{\langle b \rangle}$ при довірчій ймовірності α ; і $\Delta b_{\text{сис}}$

$$\Delta b = \sqrt{(\Delta b_{\text{вун}})^2 + (\Delta b_{\text{сис}})^2}; \quad b = \langle b \rangle \pm \Delta b.$$

$$3. \langle y \rangle = y(\langle a \rangle, \langle b \rangle).$$

$$4. \Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 (\Delta b)^2},$$

(у частинні похідні підставляємо $\langle a \rangle, \langle b \rangle$).

$$5. y = \langle y \rangle \pm \Delta y; \quad \varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} \cdot 100\%.$$

6. Оцінюємо, вимір якої фізичної величини вносить більшу похибку.

Примітка до п. 4. Якщо функція $y = y(a, b)$ логарифмується, то розрахунок Δy можна спростити. Для цього треба спочатку прологарифмувати $y = y(a, b)$, знайти відносну похибку ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} = \sqrt{\left(\frac{\partial(\ln y)}{\partial a}\right)^2 (\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial(\ln y)}{\partial b}\right)^2 (\Delta b)^2},$$

підставляючи в похідні середні значення $\langle a \rangle$ та $\langle b \rangle$, а тоді розрахувати абсолютну похибку Δy :

$$\Delta y = \varepsilon \cdot \langle y \rangle.$$

Б. Для невідтворюваних умов дослідів

1. Вимірюємо:

$$[a_1, b_1], [a_2, b_2], \dots, [a_n, b_n].$$

2. Обчислюємо:

$$y_1 = y(a_1, b_1), y_2 = y(a_2, b_2), \dots, y_n = y(a_n, b_n).$$

Далі як для прямих вимірювань:

$$3. \langle y_i \rangle = \frac{\sum y_i}{n}; \Delta y_i = \langle y \rangle - y_i.$$

$$4. S_{\langle y \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta y_i)^2}{n(n-1)}}.$$

5. $\Delta y_{\text{вип}} = t_{\alpha, n} S_{\langle y \rangle}$ при довірчій ймовірності α .

$$6. \Delta y_{\text{сис}} = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 (\Delta a_{\text{сис}})^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 (\Delta b_{\text{сис}})^2}.$$

де $\Delta a_{\text{сис}}$, $\Delta b_{\text{сис}}$ – похибки приладів. У частинні похідні підставляємо значення $[a_i, b_i]$, для яких $y_i \approx \langle y \rangle$.

$$7. \Delta y = \sqrt{(\Delta y_{\text{вип}})^2 + (\Delta y_{\text{сис}})^2}.$$

$$8. y = \langle y \rangle \pm \Delta y; \varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} \cdot 100\%.$$

9. Оцінюємо, вимір якої фізичної величини вносить більшу похибку.

Примітка до п. 6. Якщо функція $y = y(a, b)$ логарифмується, то розрахунок $\Delta y_{\text{сис}}$ можна спростити. Для цього треба спочатку прологарифмувати $y = y(a, b)$, а тоді знайти відносну похибку $\varepsilon_{\text{сис}}$:

$$\varepsilon_{\text{сис}} = \frac{\Delta y_{\text{сис}}}{\langle y \rangle} = \sqrt{\left(\frac{\partial(\ln y)}{\partial a}\right)^2 (\Delta a_{\text{сис}})^2 + \left(\frac{\partial(\ln y)}{\partial b}\right)^2 (\Delta b_{\text{сис}})^2},$$

підставляючи в частинні похідні значення a_i, b_i із досліду, для якого $y_i \approx \langle y \rangle$, а тоді розрахувати

$$\Delta y_{\text{сис}} = \varepsilon_{\text{сис}} \cdot \langle y \rangle.$$

Все перелічене вище стосується також фізичних величин $y = y(a, b, c, d, \dots)$.

Додаток № 5
Формули для абсолютної і відносної похибок
непрямих вимірювань функціональних залежностей

№	Вид функції	Абсолютна похибка Δy	Відносна похибка $\frac{\Delta y}{\langle y \rangle}$
1.	$y = Aa, A = \text{const}$	$\Delta y = A\Delta a$	$\varepsilon = \frac{\Delta y}{\langle y \rangle} = \frac{\Delta a}{\langle a \rangle}$
2.	$y = Aa + Bb$ $A = \text{const}, B = \text{const}$	$\Delta y = \sqrt{(A\Delta a)^2 + (B\Delta b)^2}$	$\varepsilon = \frac{\sqrt{(A\Delta a)^2 + (B\Delta b)^2}}{A\langle a \rangle + B\langle b \rangle}$
3.	$y = Aa - Bb$ $A = \text{const}, B = \text{const}$	$\Delta y = \sqrt{(A\Delta a)^2 + (B\Delta b)^2}$	$\varepsilon = \frac{\sqrt{(A\Delta a)^2 + (B\Delta b)^2}}{A\langle a \rangle - B\langle b \rangle}$
4.	$y = ab$	$\Delta y = \sqrt{\left(\langle b \rangle \Delta a\right)^2 + \left(\langle a \rangle \Delta b\right)^2}$	$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\langle a \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\langle b \rangle}\right)^2}$

№

Вид функції

Абсолютна похибка Δy

5. $y = \frac{a}{b}$

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\langle b \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\langle a \rangle \Delta b}{\langle b \rangle^2}\right)^2}$$

6. $y = c(a + b)$ $\Delta y = \sqrt{(\langle a \rangle + \langle b \rangle)^2 \Delta c^2 + \langle c \rangle^2 (\Delta a^2 + \Delta b^2)}$

7. $y = \frac{c}{a - b}$ $\Delta y = \frac{\sqrt{(\langle a \rangle - \langle b \rangle)^2 \Delta c^2 + \langle c \rangle^2 (\Delta a^2 + \Delta b^2)}}{(\langle a \rangle - \langle b \rangle)^2}$

8. $y = a^n, (n > 0, n < 0)$ $\Delta y = n \langle a \rangle^{n-1} \Delta a$

9. $y = e^{\frac{a}{A}}, A = \text{const}$ $\Delta y = \frac{1}{A} e^{\frac{\langle a \rangle}{A}} \Delta a$

Відносна похибка $\frac{\Delta y}{\langle y \rangle}$

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\langle a \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\langle b \rangle}\right)^2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{\langle c \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta a}{\langle a \rangle + \langle b \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\langle a \rangle + \langle b \rangle}\right)^2}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{\langle c \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta a}{\langle a \rangle - \langle b \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\langle a \rangle - \langle b \rangle}\right)^2}$$

$$\varepsilon = \frac{n\Delta a}{\langle a \rangle}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{A}$$

10. $y = e^a$

$A = \text{const}, B = \text{const}$

$$\Delta y = A^{\langle a \rangle} \frac{\ln A}{B} \Delta a$$

$$\varepsilon = \frac{\ln A}{B} \Delta a$$

11. $y = \ln a$

$$\Delta y = \frac{\Delta a}{\langle a \rangle}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{\langle a \rangle \ln \langle a \rangle}$$

12. $y = \sin\left(\frac{a}{A}\right), A = \text{const}$

$$\Delta y = \cos\left(\frac{\langle a \rangle}{A}\right) \frac{\Delta a}{A}$$

$$\varepsilon = \text{ctg}\left(\frac{\langle a \rangle}{A}\right) \frac{\Delta a}{A}$$

13. $y = \cos\left(\frac{a}{A}\right), A = \text{const}$

$$\Delta y = \sin\left(\frac{\langle a \rangle}{A}\right) \frac{\Delta a}{A}$$

$$\varepsilon = \text{tg}\left(\frac{\langle a \rangle}{A}\right) \frac{\Delta a}{A}$$

14. $y = \text{tg}\left(\frac{a}{A}\right), A = \text{const}$

$$\Delta y = \frac{1}{\cos^2\left(\frac{\langle a \rangle}{A}\right)} \frac{\Delta a}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{2}{\sin\left(\frac{2\langle a \rangle}{A}\right)} \frac{\Delta a}{A}$$

Примітка. У таблиці подано формули для відтворюваних умов дослідів, при яких $\langle y \rangle = y(\langle a \rangle, \langle b \rangle, \langle c \rangle)$. При невідтворюваних умовах дослідів $\langle y \rangle = (\sum y_i)/n$, тому в формулі замість $\langle a \rangle, \langle b \rangle, \langle c \rangle \dots$ слід підставляти значення $a_i, b_i, c_i \dots$ із дослідів, для якого $y_i \approx \langle y \rangle$.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Шиманська Олена Трохимівна

**МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА.
ФІЗИЧНИЙ ПРАКТИКУМ**

Навчальний посібник

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів фізичних спеціальностей
вищих навчальних закладів*

(Лист № 14/18-Г'-2824 від 24.12.08)

Головний редактор *Галина Шопя*

Технічний редактор *Роман Хорос, Роман Паславський*

Художній редактор *Володимир Гавло*

ББК 22.36.я73

Ш61

Шиманська О. Т. Молекулярна фізика. Фізичний практикум. –

Львів: Євросвіт, 2009. – 344 с.

ISBN 978-966-8364-42-6

Здано в набір 03.03.2009. Підписано до друку 16.07.2009. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 20.64
Умовн. фарбовідб. 20.88. Наклад 300 примірників. Зам. 07.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
серія ДК № 1185 від 29.12.2002 р.

СП „Євросвіт”

79005 м. Львів, а/с 6700

phworld@franko.lviv.ua