

В. М. ІГНАТЕНКО

# ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ ТА ТЕРМОДИНАМІКИ



Навчальне видання

**Ігнатенко Вікторія Михайлівна**

**ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ ТА  
ТЕРМОДИНАМІКИ**

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки А. О.Бондаренко

Редактор Н.В. Лисогуб

Комп'ютерне верстання В.М. Ігнатенко

Формат 60x84/16. Ум.друк. арк. 14,42 Обл.-вид.арк. 11,42 Тираж 300 пр. Зам.№

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3062 від 17.12.2007.

# ЗМІСТ

	С.
1 ВСТУП.....	7
1.1 Статистична фізика та термодинаміка.....	7
1.2 Молекулярна та статистична фізика.....	11
1.3 Основні положення молекулярно-кінетичної теорії.....	13
1.4 Основні узагальнення та поняття.....	17
Питання для самоконтролю.....	19
2 ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ.....	20
2.1 Термодинамічна рівновага. Макроскопічна необоротність.....	20
2.2 Ідеальний газ і його рівняння стану.....	21
2.3 Основне рівняння МКТ.....	23
2.3.1 Розрахунок кількості молекул, які рухаються у заданому напрямку.....	24
2.3.2 Розрахунок кількості зіткнень молекул зі стінкою посудини.....	26
2.3.3 Розрахунок тиску газу на стінку посудини.....	28
2.4 Температура.....	32
2.5 Закон Дальтона.....	35
2.6 Атмосфера Землі.....	36
2.7 Барометрична формула.....	37
2.8 Закон Больцмана для розподілу частинок у зовнішньому потенціальному полі.....	39
2.9 Розподіл енергії за ступенями вільності.....	40
2.10 Розподіл енергії за ступенями вільності.....	42
2.11 Кінетична теорія газів.....	45
2.11.1 Закон розподілу молекул за швидкостями та енергіями.....	45
2.11.2 Експериментальна перевірка закону розподілу молекул за швидкостями.....	53
Питання для самоконтролю.....	56

3 ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ.....	57
3.1 Довжина вільного пробігу молекул.....	57
3.2 Дифузія.....	61
3.3 В'язкість (внутрішнє тертя).....	64
3.4. Теплопровідність.....	66
Питання для самоконтролю.....	70
4 ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	71
4.1 Рівноважні стани та рівноважні процеси.....	72
4.2 Нульовий закон термодинаміки.....	75
4.3 Внутрішня енергія системи.....	75
4.3.1 Внутрішня енергія ідеального газу.....	76
4.4 Механічна робота.....	77
4.5 Кількість теплоти.....	78
4.6 Перший закон термодинаміки.....	80
4.6.1 Застосування першого закону термодинаміки до ізопроцесів.....	81
4.6.2 Рівняння Маєра.....	85
4.7 Адіабатний процес.....	85
4.8 Політропні процеси.....	89
4.8.1 Робота при політропному процесі.....	92
Питання для самоконтролю.....	94
5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ.....	95
5.1 Другий закон термодинаміки.....	95
5.2 Колові процеси. Цикл Карно.....	97
5.3 Ентропія.....	111
5.4 Статистичне тлумачення другого закону термодинаміки.....	114
5.5 Межі застосування другого закону термодинаміки..	116
5.6 Зміна ентропії ідеального газу при термодинамічних процесах.....	117
5.7 Термодинамічна діаграма $T - S$ та її застосування.....	119
5.8 Ентропія ідеального газу.....	121
5.9 Третій закон термодинаміки.....	122
5.10 Абсолютний нуль і третій закон термодинаміки.....	123
Питання для самоконтролю.....	126

6	ВЛАСТИВОСТІ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ.....	127
6.1	Молекулярні сили.....	127
6.2	Ізотерми реального газу.....	130
6.3	Рівняння Ван-дер-Ваальса.....	133
6.4	Критичний стан речовини.....	138
6.5	Внутрішня енергія ван-дер-ваальсівського газу.....	141
6.6	Ефект Джоуля – Томсона.....	144
6.7	Скраплення газів.....	148
	Питання для самоконтролю.....	152
7	АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИНИ.....	153
7.1	Тверді тіла.....	153
7.1.1	Монокристали і полікристали.....	157
7.1.2	Фізичні типи кристалів.....	159
7.1.3	Дислокації.....	161
7.2	Рідини.....	163
7.2.1	Поверхневий натяг.....	165
7.2.2	Капілярність.....	169
7.3	Рідкі кристали.....	173
	Питання для самоконтролю.....	176
8	ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ.....	177
8.1	Фази і фазові перетворення.....	177
8.2	Потрійна точка.....	181
8.3	Поліморфізм. Поліморфні переходи.....	183
8.4	Випаровування.....	184
8.5	Кипіння рідин.....	186
8.6	Плавлення твердих тіл.....	191
8.7	Надтекучість.....	193
8.8	Впорядкування сплавів.....	195
	Питання для самоконтролю.....	197
9	ОСНОВИ СИНЕРГЕТИКИ.....	198
9.1	Характеристики синергетичних систем.....	199
9.1.1	Відкритість.....	200
9.1.2	Нелінійність.....	201
9.1.3	Дисипативність.....	202
9.2	Закономірності самоорганізації.....	203
9.3	Приклади синергетичних систем.....	205

Питання для самоконтролю.....	207
10 БІОГРАФІЧНІ ВІДОМОСТІ про вчених, які зробили вагомий внесок у розвиток молекулярної фізики та термодинаміки.....	208
10.1 Авогадро Амедео.....	208
10.2 Больцман Людвіг.....	210
10.3 Броун Роберт.....	212
10.4 Ван-дер-Ваальс Ян Дідерік.....	213
10.5 Гіббс Джозайя Уїллард.....	215
10.6 Джон Дальтон.....	217
10.7 Джоуль Джеймс Прескотт.....	218
10.8 Карно Нікола Леонар Саді.....	219
10.9 Томсон (лорд Кельвін), Уїльям.....	220
10.10 Клаузіус Рудольф Юліус Еммануїл.....	222
10.11 Майєр Юліус Роберт.....	223
10.12 Максвелл Джеймс Клерк.....	225
10.13 Менделєєв Дмитро Іванович.....	227
10.14 Нернст Вальтер Герман.....	228
10.15 Штерн Отто.....	230
10.16 Фейнман Річард Філіпс.....	232
10.17 Фік Адольф.....	234
10.18 Хакен Герман.....	235
ВИСНОВКИ.....	236
ДОДАТОК А.....	238
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	246

## 1 ВСТУП

### 1.1 СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

Для вивчення навколишнього світу потрібні певні знання про речовини залежно від того, які явища розглядаються. Так, під час вивчення руху тіла у механіці ми нехтуємо його внутрішньою будовою, але не можемо обійтися без таких його параметрів, як розмір та маса. Проте ці параметри не дають повної характеристики тіла. Наприклад, залізо має феромагнітні властивості і є гарним провідником електричного струму, а мідь є провідником, але не є феромагнетиком, скло – діелектрик. Загальновідомо, що є речовини, температура плавлення яких дуже висока (вольфрам, молібден та ін.); є речовини, які мають низьку температуру плавлення (лід, ртуть та ін.); і є речовини, які не існують у твердому стані (гелій). Можна навести безліч таких прикладів. Цілком зрозуміло, що пояснити величезну різноманітність фізичних властивостей речовин лише на підставі таких ознак, як розміри, форма і маса тіла, неможливо. Виникає потреба у вивченні внутрішньої будови речовин.

**Термодинаміка** – це наука про найбільш загальні теплові властивості макроскопічних тіл. Термодинамічний метод не потребує залучення спрощених моделей явищ, які розглядаються, тому висновки термодинаміки мають універсальний характер. Термодинаміка вивчає загальні властивості макроскопічних систем, тобто системи, які містять велику кількість частинок. Для опису таких систем термодинаміка не потребує залучення мікроскопічних характеристик системи. Термодинамічний метод є тим точнішим, чим більше частинок містить система.

Молекулярна фізика – це розділ фізики, в якому вивчаються фізичні властивості тіл на основі розгляду їх

молекулярної будови. Завдання молекулярної фізики вирішуються методами статистичної фізики, термодинаміки та фізичної кінетики; вони пов'язані з вивченням руху та взаємодії частинок (атомів, молекул, іонів), з яких складаються фізичні тіла. Предметом вивчення молекулярної фізики є будова речовин та зміна цієї будови під впливом зовнішніх факторів (тиску, температури, електричних і магнітних полів), явища перенесення (дифузія, теплопровідність, в'язкість), агрегатні стани та фазові переходи (кристалізація, плавлення, випаровування і т. ін.), критичний стан речовини, поверхневі явища на межі поділу фаз.

У процесі розвитку молекулярної фізики відбулася диференціація її на самостійні розділи, такі, як: статистична фізика, фізична кінетика, фізика твердого тіла, фізична хімія, молекулярна біологія. Молекулярна фізика дала поштовх до розвитку фізики металів, фізики полімерів, фізики плазми, кристалофізики, фізики дисперсних систем та поверхневих явищ, теорії масо- та теплоперенесення, фізико-хімічної механіки. Ці розділи фізики давно вже стали самостійними, але вони використовують основні уявлення молекулярної фізики, а саме: опис макроскопічних властивостей речовини на основі її мікроскопічної будови.

**Статистична фізика** – це розділ теоретичної фізики, в якому вивчаються властивості та поведінка макроскопічних фізичних тіл, що містять величезну кількість атомів, молекул, заряджених частинок (іонів, електронів) або квантів випромінювання (фотонів). До таких тіл або систем належать гази, рідини і тверді тіла, іонізований газ (плазма), світлове випромінювання та навіть молекули, які складаються з величезної кількості атомів.



Наприклад, в одному кубічному сантиметрі повітря за нормальних умов міститься  $3 \cdot 10^{19}$  молекул. Для кожної з цих молекул можна написати рівняння руху – другий закон Ньютона – і розв'язати його. Цих рівнянь буде близько  $10^{20}$  (по три рівняння на кожен молекулу). Якщо витратити одну секунду на кожне рівняння, то ми отримаємо час, більший за вік Всесвіту! (вік Всесвіту становить за сучасними оцінками, приблизно 14 млрд років –  $10^{17}$  с).

Крім непереборних технічних труднощів, які не дозволяють розв'язати таку величезну систему рівнянь, існують фізичні причини, згідно з якими неможливо за допомогою ньютонівської механіки вивчати рух молекул газу. Справа у тому, що поведінка атомів і молекул підлягає законам квантової механіки. Це означає, що існує невизначеність початкових умов. Тоді, якщо ми навіть розв'яжемо  $10^{20}$  рівнянь і отримаємо стільки ж точних розв'язків, то вони нам не дадуть ніякого уявлення про стан системи.

Дослідження властивостей та поведінки фізичних тіл, які містять колосальну кількість частинок, дозволили з'ясувати, що їх поведінка визначається закономірностями особливого типу, які отримали назву **статистичних закономірностей**. Математичні методи, які при цьому застосовуються, ґрунтуються на **теорії ймовірностей**. Статистичні методи дозволяють визначати середні значення величин, які характеризують властивості макроскопічних тіл (наприклад, густина, тиск, температура і т. ін.). Прояв статистичних закономірностей полягає у тому, що поведінка цих середніх величин не залежить від конкретних початкових умов, що характеризують рух окремих частинок, які входять до складу даного тіла (тобто від початкових координат і швидкостей частинок). Іншими словами, макроскопічний стан системи немов «забуває»

про минуле, в той час як при чисто механічному описі руху мікроскопічних частинок майбутнє системи однозначно визначається минулим (детермінізм).

Чому цей курс має подвійну назву: термодинаміка та молекулярно - кінетична теорія речовини? Різниця між цими двома науками обумовлюється не предметом, а методами вивчення речовини. **Термодинаміка** хоча і вивчає статистичні закономірності фізичних процесів, але будується дедуктивним методом (на зразок механіки), виходячи з невеликої кількості загальних вихідних припущень (постулатів – законів), у формулюванні яких статистика ніяк не відображається. Загальний характер цих вихідних припущень приводить до того, що методи термодинаміки є доволі точними. У цьому їх перевага. Але вони мають достатньо серйозний недолік. Термодинаміка саме з причини її загальності часто не в змозі вивести часткові закономірності, які характеризують специфічні властивості тих або інших конкретних фізичних систем. У рамках "чистої" термодинаміки ці закономірності доводиться брати з досвіду. Звідси випливає, що термодинаміка як наукова теорія має бути доповнена. Роль цього доповнення виконує **молекулярно-кінетична теорія**. Ця теорія цілком спирається на статистичні методи. Як будується така фізика? На відміну від термодинаміки вона виходить не із загальних принципів, а з моделі молекулярної будови об'єкта, який вивчається. Опираючись на механіку (атоми розглядаються як механічні системи) і статистику, вона виводить потім ті або інші термодинамічні закономірності. Які переваги і недоліки має статистична фізика порівняно із термодинамікою? Головною її перевагою є більша глибина пояснень спостережуваних властивостей і явищ. Чиста ("феноменологічна") термодинаміка описує внутрішні властивості тіл без аналізу їх будови. У чистій

термодинаміці, наприклад, поняття атома відсутнє. Статистична фізика, навпаки, починає вивчення явищ із опису будови тіл. Вона не займається докладним описом частинок речовини, однак їх рух та взаємодія є основними поняттями статистичної фізики, на яких будується модель. Ця модель так чи інакше спрощує явище, що призводить до обмеженості висновків, які одержують на її основі. У цьому є недолік молекулярно-кінетичної теорії порівняно з термодинамікою, висновки якої мають більш загальний характер.

Таким чином, термодинаміка та статистична фізика взаємно доповнюють одна одну. У сучасній фізиці обидві теорії так "переплелися", що становлять не дві науки, як це складалося історично, а єдину науку, у якій можна лише виділити два методи: **термодинамічний і статистичний**, що підсилюють один одного.

## 1.2 МОЛЕКУЛЯРНА ТА СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

Один із найвидатніших вчених ХХ сторіччя Р. Фейнман у першому томі своїх лекцій з фізики сказав: «Якби внаслідок якоїсь світової катастрофи усі накопичені наукові знання виявилися б знищеними і до наступних поколінь живих істот перейшла б тільки одна фраза, то яке твердження, складене з найменшої кількості слів, дало б найбільшу інформацію? Я вважаю, що це ...усі тіла складаються з атомів – маленьких частинок, які хаотично рухаються, притягаються на невеликій відстані, але відштовхуються, коли одну з них щільніше притиснути до іншої. Саме в цій фразі міститься неймовірна кількість інформації про навколишній світ».

Теорію, яка пояснює будову та властивості макроскопічних тіл (систем) на основі закономірностей руху та взаємодії молекул, з яких складаються тіла,

називають **молекулярно - кінетичною**. Ця теорія була створена у другій половині XIX ст.

Історично розвиток і становлення статистичної механіки почалися зі створення кінетичної теорії газів, основні положення якої викладені у працях видатних учених 19-го сторіччя Р. Клаузіуса, Дж. Максвелла та Л. Больцмана. Принципово статистичний підхід для опису властивостей газів був використаний Максвеллом, коли у 1859 році він установив закон розподілу швидкостей молекул в однорідному та рівноважному газі (відомий як максвеллівський розподіл за швидкостями) (див. розділ 2.10). З аналізу, проведеного Максвеллом, випливало, що «частинки розподіляються за швидкостями за таким самим законом, за яким розподіляються похибки спостережень у теорії похибок, тобто відповідно до статистики Гауса».

Больцман у своїх працях узагальнив розподіл Максвелла на випадок, коли на частинки газу діють зовнішні сили (розподіл Максвелла – Больцмана), і довів теорему про рівномірний розподіл середньої енергії за ступенями вільності молекул. Саме йому належить виведення знаменитого кінетичного рівняння, що описує еволюцію функції розподілу молекул газу за швидкостями у просторі та часі. За допомогою цього рівняння виявився можливим розгляд явищ перенесення (в'язкості, теплопровідності, дифузії) у неоднорідному газі. На основі цього рівняння Больцманом була доведена так звана **H-теорема**. У сучасному розумінні вона відповідає твердженню, що одна з найважливіших термодинамічних функцій системи, ентропія, може в замкнутій системі лише зростати або залишатися сталою (останнє відповідає стану термодинамічної рівноваги). Тим самим на прикладі ідеального газу було зроблене статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки.

Після створення квантової механіки можливості статистичної теорії значно розширилися. Стали можливими статистичні розрахунки з урахуванням квантового характеру руху як для самих атомів і молекул, так і руху, пов'язаного із внутрішніми ступенями вільності молекул, наприклад, з їх обертаннями та коливаннями. При цьому, однак, принципові основи статистичної теорії залишилися незмінними.

**Статистична фізика** вивчає статистичні закономірності. Вона використовує ймовірнісні методи і оперує середніми значеннями величин, які характеризують властивості поведінки окремих молекул: швидкість, кінетична енергія і т. ін.

### 1.3 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ

**Молекулярно-кінетична теорія (МКТ)** ґрунтується на таких основних положеннях:

**1** Усі тіла складаються з найдрібніших частинок – атомів, молекул.

**2** Атоми і молекули речовини завжди перебувають у безперервному хаотичному русі.

**3** Між частинками будь-якої речовини існують сили взаємодії: притягання і відштовхування. Ці сили мають електромагнітну природу.

Ці положення підтверджуються явищами дифузії, броунівського руху, особливостями будови і властивостями газів, рідин та твердих тіл.

**Атомом** називають найменшу частинку певного хімічного елемента. Кожному хімічному елементу відповідають цілком певні атоми, які зберігають хімічні властивості цього елемента. **Молекулою** називають

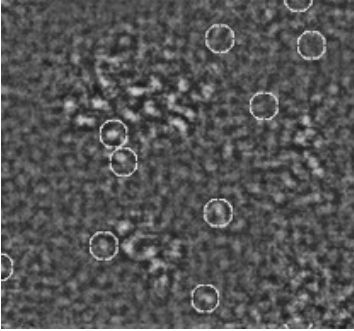


Рисунок 1.1 – Зображення атомів урану, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа (фото Department of Energy Brookhaven National Laboratory)

найменшу стійку частинку певної речовини, яка має її основні хімічні властивості.

### **Розміри молекул.**

Атоми і молекули мають дуже маленькі розміри, тому тіла здаються нам суцільними. Найкращі оптичні мікроскопи дають можливість розрізняти предмети, розміри яких не менші за  $0,2 - 0,3 \text{ мкм}$ , але з їх допомогою не можна побачити більшість окремих молекул. Однак за допомогою великої кількості непрямих методів можна не тільки надійно довести існування молекул і

атомів, але навіть визначити їх розміри. Так, розмір атома водню становить приблизно  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}$ . Існують більш великі молекули, наприклад, молекули білків, такі, як альбумін, вони мають розміри  $430 \text{ мкм}$ .

Останнім часом за допомогою спеціального приладу, що дозволяє досліджувати об'єкти надзвичайно малих розмірів, – електронного мікроскопа – виявилось можливим отримати знімки деяких великих молекул. Так, на рисунку 1.1 наведено зображення окремих атомів урану (обведені колами) на підкладці з вуглецю. Зображення отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

**Маса молекул.** Атоми різних елементів мають різну масу. Оперуючи поняттям одного моля речовини, можна підрахувати масу будь-якого атома і молекули.

**Моль** – це одиниця СІ кількості речовини. У одному молі міститься стільки молекул, скільки атомів перебуває у

0,012 кг вуглецю  $^{12}\text{C}$ . В одному молі будь-якої речовини знаходиться  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро) молекул.

Наприклад, маса одного моля кисню дорівнює  $32 \cdot 10^{-3}$  кг. Отже, маса однієї молекули кисню дорівнює

$$m_{O_2} = \frac{M}{N_A} = \frac{32 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Дуже невеликі маси атомів і молекул потребують для їх вимірювання використання спеціальної одиниці маси – **атомної одиниці маси**.

**Атомна одиниця маси (а.о.м.)** дорівнює 1/12 маси ізотопу вуглецю  $^{12}\text{C}$ :

$$1 \text{ а.о.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1/12 \cdot 2 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Безперервний рух молекул будь-якої речовини підтверджується численними дослідженнями з дифузії.

**Дифузія** – це нерівноважний процес, спричинений тепловим рухом молекул, внаслідок якого встановлюється рівноважний розподіл концентрацій. Якщо ми вносимо пахучу речовину, наприклад, парфуми, до приміщення, то через деякий час запах цієї речовини поширюється по всьому приміщенню. Процес дифузії супроводжується поширенням речовини в усі боки, у тому числі й нагору, тобто проти сили тяжіння. Експериментально було встановлено, що швидкість перебігу процесу дифузії залежить від роду дифундуючих речовин і температури. Дифузія в газах відбувається швидше, ніж у рідинах. У твердих тілах швидкість дифузії є найменшою.

Згідно із молекулярно-кінетичною теорією будь-яке тіло складається з окремих частинок – атомів і молекул. Ці

частинки перебувають у хаотичному русі, інтенсивність якого залежить від температури. Такий рух називають тепловим. Безпосереднім доведенням існування теплового руху є броунівський рух (1827р.). Броунівський рух – це рух маленьких частинок (наприклад, спор рослин) у рідині. Цей рух пояснюється хаотичним рухом молекул.

Базовими величинами, які використовують у молекулярно-кінетичній теорії, є: кількість речовини, молярна маса, число Авогадро, концентрація молекул.

**Концентрацією молекул** (молярною концентрацією) називається кількість молекул в одиниці об'єму:

$$n = \frac{N}{V}. \quad (1.1)$$

Одиницею вимірювання концентрації є  $[n] = 1/м^3 = 1м^{-3}$ .

**Кількість речовини** дорівнює відношенню маси речовини до її молярної маси:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}, \quad (1.2)$$

де  $m$  – маса речовини;  $M$  – її молярна маса;  $N$  – кількість молекул у речовині масою  $m$ ;  $N_A$  – число Авогадро.

Одиницею вимірювання **кількості речовини** є  $[\nu] = 1 \text{ моль}$ . В одному молі будь-якої речовини міститься однакова кількість молекул  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  (число Авогадро). Маса одного моля – це **молярна маса**  $M$ , яку можна визначити за допомогою таблиці Менделєєва, знаючи хімічну формулу речовини.



## 1.4 ОСНОВНІ УЗАГАЛЬНЕННЯ ТА ПОНЯТТЯ

**Макроскопічним тілом** називають об'єкт, який має свою внутрішню структуру і містить велику кількість структурних елементів (наприклад, атомів чи молекул).

**Макроскопічні параметри** – це фізичні величини, що характеризують макроскопічне тіло (або його макроскопічні частини) загалом, без урахування його молекулярної будови. Макроскопічними параметрами є температура, тиск, об'єм, внутрішня енергія, ентропія та ін.

**Макроскопічний стан (макростан)** – це стан системи, який можна описати за допомогою макроскопічних параметрів.

**Термодинамічною системою** називається сукупність макроскопічних тіл, які можуть обмінюватися енергією між собою і зовнішнім середовищем. Термодинамічна система може перебувати в різних станах, які відрізняються температурою, тиском, об'ємом, густиною і т. ін. Величини, що характеризують стан системи, називають **параметрами стану**, або **термодинамічними параметрами**. **Термодинамічні параметри** – сукупність значень фізичних величин, які однозначно описують стан тіла або системи тіл (наприклад, температура, об'єм, тиск, густина, теплоємність). Термодинамічні параметри є **макроскопічними** і не завжди мають певні значення. Так, у тіла, яке нагрівають з одного боку і охолоджують з іншого, температура різна в різних точках. Стан тіла, в якому хоча б один із термодинамічних параметрів не має певного значення, називають **нерівноважним**.

Розрізняють **відкриті** та **ізольовані** термодинамічні системи. **Ізольована (замкнена) система** – це система, яка

не взаємодіє з будь-якою іншою системою. І навпаки, **відкрита система** обмінюється з навколишнім середовищем енергією, речовиною та інформацією.

**Термодинамічним процесом** називають перехід системи з одного термодинамічного стану в інший.

Якщо жоден із термодинамічних параметрів не змінюється з часом, то стан системи є **стаціонарним**. Стан термодинамічної системи буде **рівноважним**, якщо всі параметри стану мають певні значення, які не змінюються з часом. Умовою **рівноважного** стану системи є відсутність впливу зовнішнього середовища на дану систему.

Квазірівноважний процес, при якому система після низки перетворень повертається у той самий термодинамічний стан, називають **круговим процесом, або циклом**.

**Мікропараметри** – це величини, при визначенні яких враховується мікроскопічна будова речовини. Мікропараметри визначають поведінку однієї частинки у системі, вони можуть змінюватися без зовнішніх впливів на систему. Мікроскопічними параметрами є маса, швидкість, енергія, об'єм частинки, концентрація частинок і т. ін.

**Мікроскопічний стан (мікростан)** – це стан системи, для якого вказаний детальний стан усіх атомів системи, дозволений законами механіки.

**Термодинамічно рівноважним** називають стан, у який приходять термодинамічна система за сталих зовнішніх умов. Рівноважний стан характеризується сталістю у часі термодинамічних параметрів та відсутністю потоків речовини і енергії у системі.

Процес переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний називають процесом **релаксації**, а час переходу – **часом релаксації**.

**Кількість теплоти** – енергія, що не пов'язана з виконанням макроскопічної роботи і яка передається на мікроскопічному рівні.

### **ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

- 1 Що є предметом вивчення термодинаміки та молекулярно-кінетичної теорії речовини?
- 2 Дайте визначення статистичної фізики.
- 3 Чому не можна застосовувати ньютонівську механіку до вивчення закономірностей, пов'язаних із внутрішніми станами тіл?
- 4 Основні положення молекулярно-кінетичної теорії.
- 5 Розміри і маса молекул.
- 6 Кількість речовини, стала Авогадро.
- 7 Макро і мікропараметри.
- 8 Термодинамічні системи та термодинамічні параметри.
- 9 Мікроскопічні величини та мікростани.
- 10 Відкриті та ізольовані системи.

## 2 ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

### 2.1 ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА. МАКРОСКОПІЧНА НЕОБОРОТНІСТЬ

Усі термодинамічні системи підлягають загальному **закону макроскопічної необоротності**: замкнута система з нерівноважного стану внаслідок внутрішніх процесів через певний час обов'язково досягне стану термодинамічної рівноваги. У **стані термодинамічної рівноваги** будь-які макроскопічні процеси (механічний рух, теплопередача та хімічні реакції) припиняються. Однак при цьому не припиняються мікроскопічні процеси (атоми рухаються і взаємодіють). У системі встановлюється макроскопічна, а не мікроскопічна рівновага.

Якщо система набрала стану термодинамічної рівноваги, то вона сама собою не вийде з нього, тобто процес переходу системи у стан рівноваги є необоротним.

**Закон макроскопічної необоротності** не має винятків. Він стосується усіх термодинамічних систем, які є надзвичайно різноманітними. Тому поняття термодинамічної рівноваги у термодинаміці займає центральне місце. Воно є простим за змістом, але ємним за обсягом, оскільки містить у собі безліч окремих випадків рівноваги. Зупинимося на деяких із них.

Розглянемо такі приклади:

- якщо рідину у посудині змусити рухатися, то через певний час внаслідок в'язкості вона набуде стану механічного спокою;
- у випадку контакту холодного та гарячого тіл їх температури через певний проміжок часу стануть однаковими – настане теплова рівновага;

- якщо у замкнутій посудині міститься рідина, що випаровується, то настане мить, коли випаровування припиниться. У посудині встановиться фазова рівновага між рідиною та її паром;

- якщо у суміші речовин проходять хімічні реакції, то через певний час за незмінних зовнішніх умов (сталі температура та тиск) устанеться хімічна рівновага, при якій кількості хімічних реагентів не будуть змінюватися;

- якщо стінки замкнутої порожнини випромінюють світло (всередину порожнини), то в ній встановлюється світлова рівновага, при якій стінки порожнини випромінюють за однакові проміжки часу таку саму кількість світла, скільки його і поглинають.

Як впливає з наведених прикладів, поняття термодинамічної рівноваги містить у собі значну кількість окремих видів рівноваги.

## **2.2 ІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ І ЙОГО РІВНЯННЯ СТАНУ**

**Ідеальний газ** – це теоретична модель газу, в якій нехтують взаємодією частинок газу і враховують лише їх пружні стикання. У сучасному трактуванні це визначення доповнене уявленням, що частинки ідеального газу є пружними сферами, або еліпсоїдами. Сучасна модель ідеального газу дозволяє враховувати не тільки поступальний, але й обертальний та коливальний рухи його частинок, досліджувати розподіли енергії за ступенями вільності і т. ін.

Модель ідеального газу була запропонована у 1847 р. Дж. Герпатом. На її основі були теоретично отримані встановлені раніше експериментально газові закони.

Стан системи визначається сукупністю її певних властивостей. Стан ідеального газу, коли зовнішні силові поля відсутні, визначається для даної маси такими термо-

динамічними параметрами: об'ємом  $V$ , тиском  $p$  та температурою  $T$ . Рівняння, що пов'язує ці параметри газу при фіксованій кількості речовини, називають **рівнянням стану**. Рівняння стану встановлюють дослідним шляхом або виходячи з молекулярно-кінетичних уявлень. Для ідеального газу таким є **рівняння Менделєєва-Клапейрона**:

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

де  $m$  – маса газу;  $M$  – молярна маса;  $R$  – універсальна (молярна) газова стала,  $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ ;  $T$  – термодинамічна температура.

Помножимо і розділимо праву частину рівняння (2.1) на число Авогадро, враховуючи (1.2):

$$pV = \frac{m}{M} N_A \frac{R}{N_A} T = \frac{N}{N_A} N_A \frac{R}{N_A} T = NkT,$$

де  $k = R/N_A$  – стала Больцмана.

Розділимо обидві частини отриманого рівняння на об'єм газу  $V$  та врахуємо (1.1):

$$p = \frac{N}{V} kT = nkT. \quad (2.2)$$

Рівняння 2.1 та 2.2 є різними формами запису рівняння стану ідеального газу.

### 2.3 ОСНОВНЕ РІВНЯННЯ МКТ

Виведення основного рівняння МКТ ґрунтується на моделі ідеального газу, а також на таких уявленнях:

- 1 Тиск газу на стінку не залежить від форми посудини.
- 2 Зіткнення молекул між собою та зі стінками посудини є абсолютно пружними і симетричними, причому інтервали часу між зіткненнями значно більші за час самих зіткнень.
- 3 Якщо газ являє собою однорідну термодинамічну систему, яка перебуває у рівноважному термодинамічному стані, то всі напрямки руху молекул є рівноймовірними і за відсутності зовнішніх сил молекули газу розподілені рівномірно по об'єму.

Розглянемо тиск газу у стані рівноваги. **Тиск** – це фізична величина, що характеризує стан суцільного середовища і чисельно дорівнює силі  $F_n$ , з якою газ тисне на одиницю площі поверхні перпендикулярно до цієї поверхні:

$$p = \frac{F_n}{S}. \quad (2.3)$$

Тиск газу на стінки посудини є наслідком ударів молекул газу при численних зіткненнях їх зі стінками посудини. При кожному ударі молекула газу діє на стінку з певною силою. Тиск ідеального газу можна розглядати як середню силу, що діє на одиницю поверхні посудини у результаті ударів молекул.

### 2.3.1 РОЗРАХУНОК КІЛЬКОСТІ МОЛЕКУЛ, ЯКІ РУХАЮТЬСЯ У ЗАДАНОМУ НАПРЯМКУ

Згідно з основними положеннями МКТ молекули речовини перебувають у стані хаотичного руху. Оточимо точку  $O$  сферою довільного радіуса  $r$ . Будь-яка точка  $A$  на цій сфері визначає напрямок від  $O$  до  $A$ . Таким чином, на-

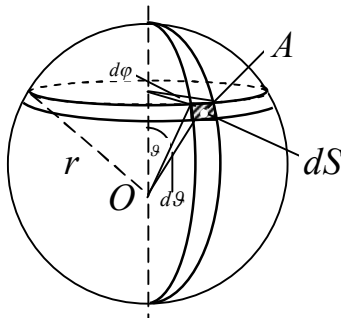


Рисунок 2.1 – До визначення кількості молекул, які рухаються у заданому напрямку, що визначається точкою  $A$

прямки руху молекул можна задати у вигляді точок на сфері. Густина цих точок буде однаковою внаслідок хаотичного руху молекул, але в кожний проміжок часу можливі відхилення від рівномірного розподілу – флуктуації. Ця густина дорівнює відношенню кількості молекул до площі поверхні сфери:

$$\frac{N}{S} = \frac{N}{4\pi r^2}. \quad (2.4)$$

Стикання призводять до зміни напрямку руху молекул, внаслідок чого положення точок безперервно змінюється, але внаслідок хаотичності руху густина точок у будь-якому місці сфери залишається сталою.

Визначимо, яка кількість молекул рухається у напрямку, що визначається точкою  $A$  на сфері. Для цього виділимо елементарний тілесний кут  $d\Omega$  у напрямку точки  $A$



(рис. 2.1). Величина тілесного кута  $d\Omega$  згідно з визначенням дорівнює

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2}, \quad (2.5)$$

де  $dS$  – елемент площі поверхні сфери, взятий в околі точки  $A$ .

Кількість молекул  $dN_A$ , які містяться у межах  $dS$  (тобто напрямки руху яких близькі до напрямку, що визначається точкою  $A$ ), з урахуванням співвідношень (2.4) і (2.5) дорівнює

$$dN_A = \frac{N}{S} dS = \frac{NdS}{4\pi r^2} = \frac{Nd\Omega r^2}{4\pi r^2} = \frac{Nd\Omega}{4\pi}. \quad (2.6)$$

З рисунка 2.1 видно, що  $dS = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ . Звідси  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ , тоді кількість молекул, що рухаються у напрямку, який визначається кутами  $\vartheta$  і  $\varphi$ , дорівнює

$$dN_{\vartheta, \varphi} = \frac{Nd\Omega}{4\pi} = \frac{N \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{4\pi}. \quad (2.7)$$

Індекси  $\vartheta$  і  $\varphi$  біля  $dN$  свідчать про те, що беруться до уваги молекули, напрямки яких відповідають інтервалам кутів від  $\vartheta$  до  $\vartheta + d\vartheta$  і від  $\varphi$  до  $\varphi + d\varphi$ .

### 2.3.2 РОЗРАХУНОК КІЛЬКОСТІ ЗІТКНЕНЬ МОЛЕКУЛ ЗІ СТІНКОЮ ПОСУДИНИ

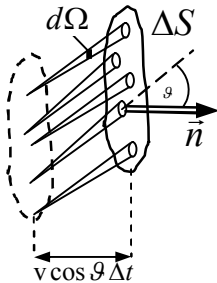


Рисунок 2.2 – До визначення кількості стикань молекул зі стінкою посудини

Розглянемо ідеальний газ, що міститься у посудині об'ємом  $V$  і який перебуває у стані рівноваги. Виділимо із  $N$  молекул у посудині ті  $dN_v$  молекул, швидкість яких перебуває в інтервалі від  $v$  до  $v+dv$ . Тоді кількість молекул, напрямки руху яких потрапляють у тілесний кут  $d\Omega$ , дорівнює

$$dN_{v,\vartheta,\varphi} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi}. \quad (2.8)$$

Виділимо елементарну поверхню  $dS$ , яку приймемо за частину стінки посудини. За час  $dt$  до цієї площадки дійдуть молекули, які містяться у косому циліндрі з основою  $dS$  і висотою  $v \cos \vartheta dt$  (рис. 2.2). Кількість цих молекул дорівнює

$$dv_{v,\vartheta,\varphi} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} \frac{dS v \cos \vartheta dt}{V}, \quad (2.9)$$

де  $V$  – об'єм посудини, в якій міститься газ. Для того щоб отримати кількість ударів молекул об площадку  $dS$ , необхідно проінтегрувати вираз (2.9) за тілесним кутом

$2\pi$  (який відповідає інтегруванню по  $\vartheta$  у межах від 0 до  $\pi/2$  та змінам  $\varphi$  від 0 до  $2\pi$ ) та за швидкостями в межах від 0 до  $v_{\max}$ .  $v_{\max}$  – найбільш можлива швидкість, яку може мати молекула за даних умов.

Інтегрування виразу (2.9) у межах тілесного кута  $2\pi$  дозволяє визначити кількість ударів об площадку  $dS$  за час  $dt$  молекул, швидкості яких перебувають у інтервалі від 0 до  $v_{\max}$ :

$$dv_v = \frac{dN_v v dS dt}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{dN_v v dS dt}{4V}. \quad (2.10)$$

Інтегрування за швидкостями дає повну кількість ударів молекул об площадку  $dS$  за час  $dt$ :

$$v_{dS,dt} = \frac{dS dt}{4V} \int_0^{v_{\max}} v dN_v. \quad (2.11)$$

Середнє значення модуля швидкості молекул дорівнює

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v dN_v, \quad (2.12)$$

тоді

$$v_{dS,dt} = \frac{dS dt}{4V} N \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle dS dt, \quad (2.13)$$

де  $n = \frac{N}{V}$  – кількість молекул в одиниці об'єму.

Розділимо вираз (2.13) на  $dSdt$  та отримаємо кількість зіткнень молекул газу об одиницю поверхні стінки за одиницю часу:

$$v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (2.14)$$

Отриманий результат означає, що кількість зіткнень молекул зі стінкою пропорційна кількості молекул в одиниці об'єму (концентрації) та середньому значенню модуля швидкості молекул.

### 2.3.3 РОЗРАХУНОК ТИСКУ ГАЗУ НА СТІНКУ ПОСУДИНИ

Будемо вважати, що молекули стикаються зі стінкою посудини абсолютно пружно (рис. 2.3). У такому випадку імпульс молекули, яка рухається під кутом  $\vartheta$  зі швидкістю

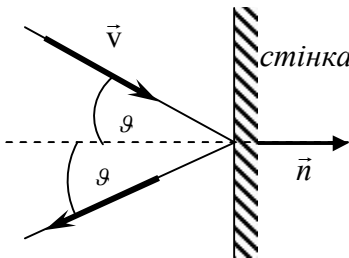


Рисунок 2.3 – Абсолютно пружне зіткнення молекули зі стінкою посудини

$v$  нормально до стінки, зміниться на величину  $-2m_0v \cos \vartheta$ , де  $m_0$  – маса молекули. Кожна з молекул із  $dv_{v,\vartheta,\varphi}$ , які стикаються зі стінкою, надає стінці імпульс  $2m_0v \cos \vartheta$ , а усі молекули

$$dp_{im} = 2m_0v \cos \vartheta dv_{v,\vartheta,\varphi}, \quad (2.15)$$

або

$$dp_{im} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} \frac{2m_0 v^2 \cos^2 \vartheta dS dt}{V}. \quad (2.16)$$

Проведемо інтегрування виразу (2.16) у межах тілесного кута  $2\pi$ , тобто

$$\begin{aligned} dp_{im} &= dN_v \frac{2m_0 v^2 dS dt d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \Rightarrow \\ &\Rightarrow dp_{im} = dN_v \frac{m_0 v^2 dS dt}{3V}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Для визначення повного імпульсу, який надається площадці  $dS$  за час  $dt$ , проінтегруємо вираз (2.17) за швидкостями від 0 до  $v_{\max}$ :

$$dp_{im} = \frac{m_0 dS dt}{3V} \int_0^{v_{\max}} v^2 dN_v. \quad (2.18)$$

Середнє значення квадрата швидкості молекул дорівнює

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v^2 dN_v. \quad (2.19)$$

З урахуванням (2.19) отримаємо

$$dp_{im} = \frac{m_0 dS dt}{3V} N \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} dS dt. \quad (2.20)$$

Відповідно до другого закону Ньютона швидкість зміни імпульсу стінки дорівнює силі, з якою молекула на неї подіяла:

$$\frac{dp_{iM}}{dt} = F_n = \frac{1}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} dS. \quad (2.21)$$

У свою чергу, відношення нормальної сили до площі є тиском, тобто

$$p = \frac{F_n}{dS} = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}. \quad (2.22)$$

Припустимо, що маса усіх молекул у посудині однакова, тому її можна внести під знак середнього. Врахуємо, що середня кінетична енергія поступального руху однієї молекули дорівнює

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{\langle m_0 v^2 \rangle}{2},$$

та отримаємо

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle. \quad (2.23)$$

Отриманий вираз називається **основним рівнянням МКТ**:

**Тиск газу дорівнює 2/3 середньої кінетичної енергії поступального руху всіх молекул, які містяться в одиниці об'єму газу.**

Порівняння основного рівняння МКТ із рівнянням стану ідеального газу у вигляді  $p = nkT$  дозволяє визначити **середню квадратичну швидкість** молекул

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} . \quad (2.24)$$

## 2.4 ТЕМПЕРАТУРА

Важливим термодинамічним параметром є температура. Вона характеризує ступінь нагрітості тіла. **Температура** ( $T$ ) – це фізичний макропараметр, однаковий для усіх частин системи тіл, що перебувають у стані теплової рівноваги, і який не залежить від кількості молекул у кожній такій частині.

**Температура є статистичною величиною**, поняття температури однієї або кількох молекул позбавлене сенсу.

**Температура** – величина не адитивна, тобто температура усього тіла не дорівнює сумі температур його частин.

Разом з тим поняття температури є застосовним не тільки до тіл, які складаються з атомів, молекул, іонів, але й до електронного газу, електромагнітного випромінювання (фотонного газу) і т. ін.

Якщо дотичні тіла перебувають у стані теплової рівноваги, тобто не обмінюються енергією шляхом теплопередачі, то цим тілам приписується однакова температура.

Коли при встановленні теплового контакту між тілами одне з них передає енергію іншому за рахунок теплопередачі, то першому тілу приписується вища температура, ніж другому. Ряд властивостей тіл – об'єм, електричний опір і т. ін. – залежить від температури. Будь-яке з них мо-

же бути використане для кількісного визначення температури.

Температуру не можна виміряти безпосередньо. Будь-який метод термометрії пов'язаний із застосуванням температурної шкали, яка поєднує температуру з іншою фізичною властивістю (об'ємом, електричним опором, ЕРС, інтенсивністю оптичного випромінювання і т. ін.).

Прилади для вимірювання температури називаються термометрами. Дія термометра ґрунтується на залежності різних адитивних фізичних величин від температури. При вимірюваннях термометр приводиться у стан теплової рівноваги з об'єктом, температура якого вимірюється. Безконтактні високотемпературні термометри, принцип дії яких полягає у вимірюванні параметрів оптичного випромінювання, називаються пірометрами.

**Температурна шкала** – це система порівнянних числових значень температури. У температурних шкалах, як правило, фіксують дві основних температури, що відповідають точкам фазових рівноваг однокомпонентних систем (так звані реперні точки), відстань між якими називають основним температурним інтервалом шкали. Як реперні точки використовують потрійну точку води, точки кипіння води, водню та кисню і т. ін. Розмір одиничного інтервалу (одиниці температури) встановлюють як певну частку основного інтервалу. За початок відліку температурних шкал приймають одну з реперних точок.

Наприклад, в шкалі Цельсія за початок відліку прийняли температуру кристалізації води (танення льоду), основний інтервал між точками тверднення та кипіння води поділений на 100 однакових частин.

Існують різні температурні шкали. Найбільш поширеними є шкала Цельсія, шкала Фаренгейта та термодинамічна шкала (абсолютна шкала Кельвіна), яка використовується у науці і техніці.



**Абсолютна температура** ( $T$ ) – одне з основних понять термодинаміки, яке увів У. Томсон (Кельвін) у 1848 р.

**Абсолютним нулем температури** вважається гранична температура, при якій тиск ідеального газу обертається в нуль при фіксованому об'ємі (рівняння 2.2):

$$p = nkT,$$

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

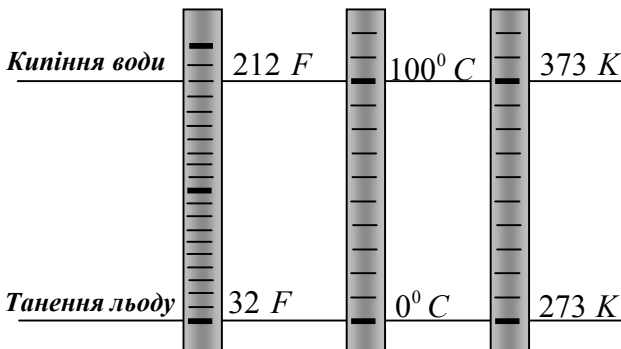


Рисунок 2.4 - Порівняльні температури для води за Фаренгейтом ( $F$ ), Цельсієм ( $C$ ) і Кельвіном ( $K$ )

Зв'язок термодинамічної шкали Кельвіна та шкали Цельсія визначається співвідношенням

$$T(K) = 273,15 + t^{\circ}C. \quad (2.25)$$

Шкала Фаренгейта, яка поширена у Великобританії та США, пов'язана зі шкалою Цельсія виразом

$$T(F) = 32 + 1,8t^{\circ}C. \quad (2.26)$$

З молекулярно-кінетичної точки зору температура рівноважної системи характеризує інтенсивність теплового руху атомів, молекул та інших частинок. Це стає зрозумілим із порівняння виразів (2.2) та (2.23):

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle ,$$

тоді

$$\langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle = \frac{3}{2} kT . \quad (2.27)$$

Таким чином, можна дійти висновку, що **абсолютна температура є мірою середньої кінетичної енергії теплового руху молекул**. У цьому полягає фізичний зміст температури.

Потрібно відзначити, що поняття температури не можна застосовувати до окремих молекул, це макропараметр, який характеризує внутрішню енергію системи.

Аналіз співвідношення (2.27) дозволяє дійти висновку, що середня енергія молекул залежить тільки від температури і не залежить від маси молекули.

## 2.5 ЗАКОН ДАЛЬТОНА

У випадку суміші газів, рівняння Менделєєва – Клапейрона набирає вигляду

$$p = \sum_i \nu_i \frac{RT}{V} , \quad (2.28)$$

де  $\nu_i$  – кількість молів  $i$ -ї компоненти суміші.

Тиск, який створився б у посудині за умови, коли залишити  $i$ -ту компоненту суміші, а всі інші видалити, називають **парціальним тиском**  $p_i$ :

$$p_i = \nu_i \frac{RT}{V}. \quad (2.29)$$

Після додавання тисків різних компонентів суміші отримуємо **закон Дальтона**: тиск суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків її окремих компонентів:

$$p = \sum_i p_i. \quad (2.30)$$

## 2.6 АТМОСФЕРА ЗЕМЛІ

**Атмосфера** – газова оболонка Землі, яка виникла внаслідок дії сили тяжіння. Атмосфера бере участь як у добовому, так і в річному обертанні Землі. Вперше термін «атмосфера» увів М. В. Ломоносов. Атмосфера містить суміш газів, яка називається повітрям. В основному повітря містить азот (~ 78%) і кисень (~ 21%), а також у невеликих кількостях аргон, вуглекислий газ, неон, гелій, метан, криптон та ін. Дуже важливою змінною компонентою атмосфери є водяна пара, концентрація якої коливається від 3% у тропіках до  $2 \cdot 10^{-5}$  % в Антарктиді.

Нижньою границею атмосфери є поверхня Землі. Чіткої верхньої границі вона не має. Умовно її проводять на висоті 2000 – 3000 км. Маса атмосфери  $5,5 \cdot 10^{15}$  тонн, що становить одну мільйонну частку маси земної кулі. На кожного жителя Землі припадає близько 2 млн тонн повітря.

Повітряна оболонка Землі є надійним захистом від переохолодження вночі та перегріву вдень, від небезпечного космічного випромінювання та метеоритів.

Зі збільшенням висоти температура, тиск та густина повітря зменшуються.

Атмосферним тиском називають тиск атмосферного повітря на всі предмети, які у ньому знаходяться, а також на поверхню Землі.

**Атмосферний тиск** дорівнює силі, з якою повітря тисне на одиницю площі земної поверхні. Нормальним атмосферним тиском називається тиск земної атмосфери, який врівноважується тиском ртутного стовпа висотою 760 мм (на рівні моря на широті  $45^{\circ}$  при температурі  $0^{\circ}$  С). Йому відповідає 1013 гПа. Атмосферний тиск вимірюється барометром.

## 2.7 БАРОМЕТРИЧНА ФОРМУЛА

У попередніх розділах ми припустили, що на молекули газу не діють зовнішні сили. Тому вважалось, що молекули газу рівномірно розподілені по об'єму посудини. Але це припущення помилкове. Молекули будь-якого газу перебувають у полі тяжіння Землі. Якби не було теплового руху молекул, то всі вони внаслідок гравітаційного притягання впали б на Землю. А якби не було земного тяжіння, то всі молекули повітря розвіялися б по Всесвіту. Спільна дія поля тяжіння і теплового руху призводять до такого стану атмосфери, при якому концентрація і тиск газу зменшуються із збільшенням висоти над Землею.

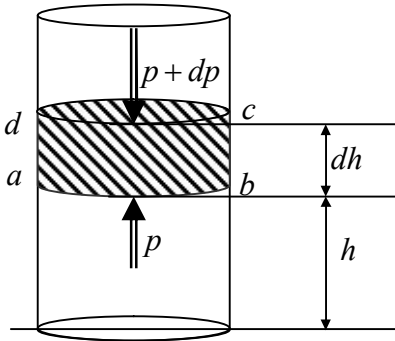


Рисунок 2.5 – До виведення барометричної формули

Знайдемо закон зміни тиску ідеального газу з висотою в однорідному полі тяжіння. Будемо вважати, що газ перебуває у стані термодинамічної рівноваги, так що його температура в кожній точці однакова. Виділимо на висоті  $h$  стовп  $abcd$  газу висотою  $dh$  і площею основи, яка дорівнює одиниці (рис.

2.5). Різниця тисків  $p$  і  $p + dp$  на нижню і верхню основи виділеного стовпа  $abcd$ , тобто на висотах  $h$  і  $h + dh$ , дорівнює гідростатичному тиску  $\rho g dh$  цього стовпа:

$$-dp = \rho g dh. \quad (2.31)$$

Густину знайдемо з рівняння Менделєєва – Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow p = \frac{m}{VM}RT = \frac{\rho}{M}RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}.$$

Підставимо її у вираз (2.31):

$$dp = -\frac{pM}{RT}g dh, \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{gM}{RT}dh. \quad (2.32)$$

Проведемо інтегрування виразу (2.32) за висотою від 0 до  $h$  і за тиском від  $p_0$  до  $p$ :

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{gMh}{RT}, \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{gMh}{RT}.$$

Після перетворення отримаємо

$$p = p_0 e^{-\frac{gMh}{RT}}, \quad (2.33)$$

де  $p_0$  – тиск газу на висоті  $h = 0$ ;  $p$  – тиск газу на висоті  $h$ .

Таким чином, ми отримали **барометричну формулу** (2.33): тиск в ізотермічній атмосфері знижується із збільшенням висоти за експонентою.

Барометр, спеціально градуйований для вимірювання висоти над рівнем моря, називається **альтиметром**. Його використовують в авіації, під час гірських сходжень і т. ін.

## 2.8 ЗАКОН БОЛЬЦМАНА ДЛЯ РОЗПОДІЛУ ЧАСТИНОК У ЗОВНІШНЬОМУ ПОТЕНЦІАЛЬНОМУ ПОЛІ

Барометрична формула дозволяє отримати розподіл концентрацій газу за висотою. Підставимо рівняння стану ідеального газу у вигляді

$$p = nkT$$

у рівняння (2.16) та отримаємо

$$n = n_0 e^{-\frac{gMh}{RT}}, \quad (2.34)$$

де  $n_0$  – концентрація молекул газу на висоті  $h = 0$ .

Розділимо чисельник і знаменник показника експоненти на число Авогадро та врахуємо, що

$$\frac{R}{N_A} = k \quad \text{і} \quad \frac{M}{N_A} = m_0.$$

Тоді вираз (2.34) набере вигляду

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}, \quad (2.35)$$

де  $m_0$  – маса молекули.

Якщо врахувати, що  $m_0 g h = W_{II}$  – потенціальна енергія молекули в однорідному полі тяжіння поблизу поверхні Землі, то

$$n = n_0 e^{-\frac{W_{II}}{kT}}. \quad (2.36)$$

Ця формула є математичним виразом дуже важливого загального закону – **розподілу Больцмана**. Він дозволяє знайти відповідь на питання, що стосуються рівноваги газу. Наприклад, розподіл Больцмана дозволяє визначити енергію газу, її залежність від температури газу та об'єму, визначити, який внесок в енергію робить той чи інший параметр, що описує стан молекули.

Закон Больцмана є справедливим для будь-якого потенціального поля незалежно від його фізичної природи.

## 2.9 РОЗПОДІЛ ЕНЕРГІЇ ЗА СТУПЕНЯМИ ВІЛЬНОСТІ

Більшість хімічних речовин містить багатоатомні молекули.

Лише одноатомні молекули рухаються тільки поступально. Двох- і трьохатомні молекули можуть виконувати обертальні і коливальні рухи. Якщо розглядати газоподібний стан речовини, то при зіткненнях молекул теплова енергія газу випадковим чином розподіляється на зміну кінетичних енергій поступального та обертального рухів молекул, а також на збудження коливань атомів у молекулі.

Для того щоб зрозуміти, як саме розподіляється теплова енергія газу між цими рухами, використаємо поняття ступенів вільності. У загальному формулюванні **ступені вільності** – це незалежні можливі зміни стану фізичної системи, обумовлені варіаціями її параметрів. **Числом ступенів вільності** ( $i$ ) механічної системи називають кількість незалежних величин (координат), за допомогою яких можна однозначно визначити положення системи у просторі.

Наприклад, вільна матеріальна точка у просторі має три поступальні ступені вільності, які відповідають трьом незалежним видам руху вздовж осей координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Абсолютно тверде тіло має шість ступенів вільності: потрібно задати шість координат, щоб визначити положення тіла у просторі. Цим шести координатам відповідає шість незалежних видів руху тіла: три поступальних і три обертальних.

У випадку, коли тіло не є абсолютно твердим, і його частини можуть зміщуватись одна відносно одної, то таке тіло буде мати ще додаткові коливальні ступені вільності.



Молекулу **одноатомного** ідеального газу можна розглядати як матеріальну точку. Тоді така молекула має **три поступальні ступені вільності**.

Двох- і трьохатомні молекули не є матеріальними точками. Двохатомна молекула ідеального газу нагадує гантель: крім поступального руху, вона може обертатися навколо осей, зображених на рисунку 2.6. Таким чином, **двохатомна** молекула має три поступальні ступені вільності і два обертальні, тобто всього **п'ять**.

Аналогічно, **трьохатомна (і більш складна) молекула** має три поступальні ступені вільності і три обертальні – всього шість (рис. 2.6). Молекули ідеального газу при температурах, менших за  $2000\text{ K}$ , мають жорсткий зв'язок і тому коливальних ступенів вільності не мають.

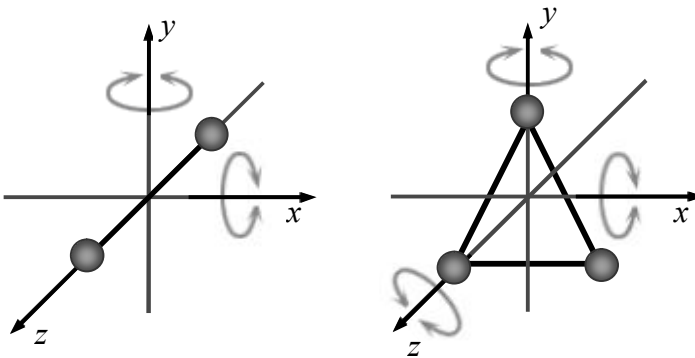


Рисунок 2.6 – Кількість ступенів вільності двохатомної (ліворуч) та трьохатомної молекул (праворуч)

## 2.10 РОЗПОДІЛ ЕНЕРГІЇ ЗА СТУПЕНЯМИ ВІЛЬНОСТІ

Співвідношення (2.10) між температурою та середньою кінетичною енергією молекули є підґрунтям для механічної інтерпретації температури. Внаслідок однакової вірогідності напрямків швидкостей природно вважати, що

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle ,$$

звідки випливає, що

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2}, \quad \langle \varepsilon_y \rangle = \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2}, \quad \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2},$$

тоді

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_x \rangle + \langle \varepsilon_y \rangle + \langle \varepsilon_z \rangle = 3 \langle \varepsilon_x \rangle = \frac{3}{2} kT$$

і

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \langle \varepsilon_y \rangle = \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{1}{2} kT .$$

Оскільки кожна з трьох осей відповідає одному ступеню вільності, то можна зробити висновок, що на кожний ступінь вільності припадає в середньому однакова кінетична енергія, яка дорівнює  $\frac{1}{2} kT$ .

Цей результат є правильним не тільки для газів. Больцман показав, що він є загальним і застосовним до більшості систем, які перебувають у рівновазі. Звідси можна сформулювати **закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності:**

На кожний ступінь вільності системи, що перебуває у тепловій рівновазі, припадає в середньому однакова кінетична енергія, яка дорівнює  $\frac{1}{2}kT$ .

Із закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності випливає, що середня кінетична енергія молекули визначається за формулою

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2}kT, \quad (2.37)$$

де  $i$  – кількість поступальних та обертальних ступенів вільності молекули.

Закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності у вигляді (2.37) діє для кімнатних та більш високих температур, для низьких температур він не підтверджується експериментально. Змінений згідно з квантовою теорією закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності виявився застосовним і для низьких температур.

Модель молекули у вигляді жорстко зв'язаних атомів є дуже спрощеною. Якщо в багатоатомній молекулі відбуваються коливання атомів (це спостерігається при температурах, значно більших за кімнатні), то на кожне коливання молекули припадає енергія, вдвічі більша, ніж на поступальний чи обертальний ступінь вільності. Це пов'язано з тим, що при гармонічних коливаннях (як відомо з механіки) середнє значення кінетичної енергії  $\langle W_K \rangle = kT/2$  дорівнює середньому значенню потенціальної енергії  $\langle W_P \rangle = kT/2$ . Це означає, що відповідно до закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності середня повна енергія, яка припадає на один коливальний ступінь вільності молекули, дорівнює

$$\langle W_{\text{кол}} \rangle = \langle W_K \rangle + \langle W_{\Pi} \rangle = 2 \langle W_K \rangle = kT. \quad (2.38)$$

Внутрішня енергія ідеального газу є кінетичною енергією його молекул. Тоді для одного моля вона дорівнює

$$W_M = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T. \quad (2.39)$$

З виразу (2.39) випливає, що внутрішня енергія ідеального газу прямо пропорційна як термодинамічній температурі, так і числу ступенів вільності його молекул.

У реальних газах внутрішня енергія молекул, крім кінетичної, має потенціальну енергію, обумовлену міжмолекулярною взаємодією. Потенціальна енергія залежить від середньої відстані між молекулами, тобто від густини газу і від характеру сил міжмолекулярної взаємодії. Тому внутрішню енергію реального газу не можна визначити на основі тільки одного закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності молекул.

## 2.11 КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ГАЗІВ

Теорія, яка ґрунтується на статистичному методі дослідження, називається **кінетичною теорією**.

Кінетична теорія ґрунтується на таких загальних положеннях класичної статистичної фізики:

- а) у системі частинок виконуються закони збереження імпульсу, моменту імпульсу, енергії, електричного заряду (для систем заряджених частинок) і числа частинок;

б) усі частинки системи вважаються міченими, тобто передбачається можливість відрізнити одну від одної тотожні частинки;

в) усі фізичні процеси в системі відбуваються у просторі і часі безперервно;

г) кожна частинка системи може мати довільні значення координат (у межах об'єму системи) та компонент швидкості незалежно від того, які значення цих характеристик є у інших частинок системи.

### **2.11.1 ЗАКОН РОЗПОДІЛУ МОЛЕКУЛ ЗА ШВИДКОСТЯМИ ТА ЕНЕРГІЯМИ**

Закон розподілу за швидкостями теплового руху молекул газу у стані термодинамічної рівноваги був виведений Максвеллом у 1859 р.

Розрахунки Максвелла є досить складними. Зупинимося тільки на тлумаченні отриманих результатів.

Швидкості молекул зручно зображувати у вигляді полярних векторів у тривимірному просторі швидкостей, у якому по взаємно ортогональних осях координат відкладені компоненти  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  швидкостей молекул.

Нехай  $dn$  – кількість молекул в одиниці об'єму газу, модулі швидкостей яких знаходяться в межах від  $u$  до  $u + du$ . Очевидно, що кінці векторів швидкостей цих молекул мають лежати у просторі швидкостей всередині сферичного шару (рис. 2.7). Об'єм цього шару  $d\omega = 4\pi u^2 du$ . Під час теплового руху з причини його хаотичності всі напрямки швидкостей молекул є рівновірогідними. Тому  $dn$  має бути пропорційним як кількості  $n_0$  молекул в одиниці об'єму, так і об'єму  $d\omega$  всередині сферичного шару. Крім

того,  $dn$  має залежати від модуля швидкості  $u$ . Таким чином,

$$dn = n_0 f(u) \cdot 4\pi u^2 du = n_0 F(u) du, \quad (2.40)$$

де  $F(u) = f(u) \cdot 4\pi u^2$  – функція розподілу.

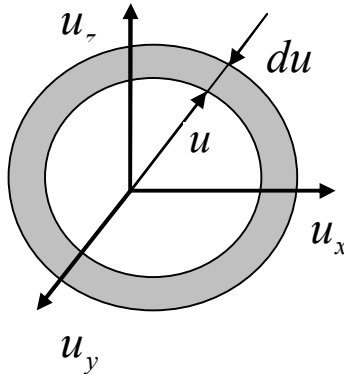


Рисунок 2.7 – До пояснення закону розподілу за швидкостями теплового руху молекул газу

Функція розподілу

$$F(u) = \frac{dn}{n_0 du} \quad (2.41)$$

це частка молекул, модулі швидкостей яких знаходяться всередині сферичного шару одиничної товщини. Добуток

$$F(u) du = \frac{dn}{n_0}$$

визначає імовірність того, що модуль швидкості молекули знаходиться в інтервалі від  $u$  до  $u + du$ . Функція

$F(u)$  називається функцією розподілу молекул за модулями швидкостей. З фізичного змісту функції розподілу випливає, що ймовірність достовірної події дорівнює одиниці, тобто

$$\int_0^{\infty} F(u) du = 1. \quad (2.42)$$

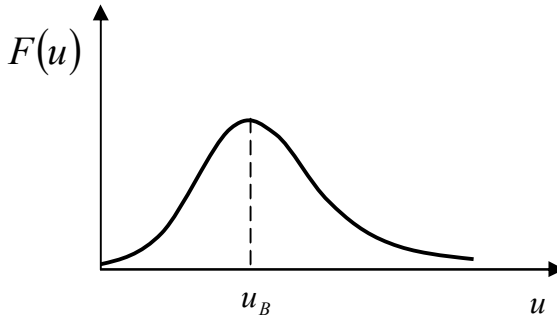


Рисунок 2.8 – Закон розподілу молекул за швидкостями

Функція  $f(u)$  має такий самий зміст, як і  $F(u)$ , але є функцією розподілу відносно одиничного інтервалу об'ємів  $d\omega = 4\pi u^2 du$ .

Розрахунки дають

$$f(u) = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 u^2 / (2kT)}. \quad (2.43)$$

Тоді

$$F(u) = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 u^2 / (2kT)} \cdot 4\pi u^2. \quad (2.44)$$

На рисунку 2.8 наведено графік функції  $F(u)$ . З фізичного змісту інтеграла випливає, що вся площа, обмежена кривою і віссю абсцис, дорівнює одиниці.

Об'єднуючи співвідношення (2.40) і (2.44), отримуємо **закон розподілу молекул за швидкостями (закон Максвелла)**:

$$dn = n_0 \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 u^2 / (2kT)} 4\pi u^2 du. \quad (2.45)$$

Із виразу (2.45) можна визначити найбільш вірогідну швидкість  $u_B$ , яка відповідає максимуму функції розподілу (рис. 2.8). Запишемо умову максимуму функції

$$\left[ \frac{d}{du} \left( u^2 \cdot e^{-m_0 u^2 / (2kT)} \right) \right]_{u=u_B} = 0.$$

Розв'язання цього рівняння дає

$$u_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \langle v_{\text{кв}} \rangle, \quad (2.46)$$

де  $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$  – середня квадратична швидкість.

Обидві швидкості залежать тільки від температури газу та його молярної маси.

На рисунку 2.9 зображені графіки функції розподілу  $F(u)$  для різних температур того самого газу ( $M = \text{const}$ ).

Із збільшенням температури газу максимум кривої зміщується у бік більших швидкостей, а його абсолютна величина зменшується. Таким чином, при нагріванні газу



частка молекул, які мають невеликі швидкості, зменшується, а частка молекул з більшими швидкостями збільшується.

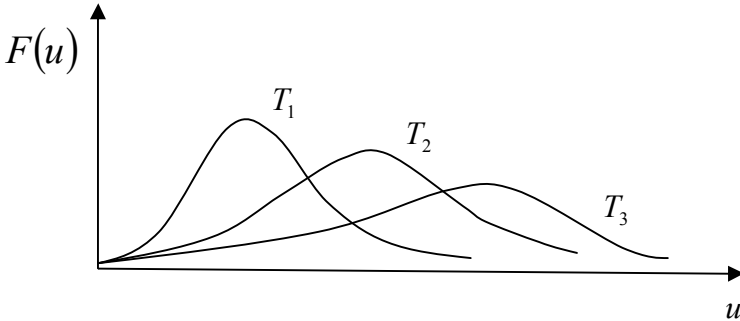


Рисунок 2.9 – Розподіл Максвелла за швидкостями молекул газу залежно від температури  $T_3 > T_2 > T_1$

З рисунка 2.9 можна зробити висновок, що зі збільшенням температури крива "розпливається": її ширина збільшується, тобто розподіл стає більш рівномірним.

Закон розподілу молекул за швидкостями дозволяє визначити **середню арифметичну швидкість**  $\langle u \rangle$  поступального руху молекул ідеального газу. Для цього необхідно частку молекул  $F(u) du = \frac{dn}{n_0}$ , які мають певну швидкість  $u$ , помножити на цю швидкість і додати за всіма швидкостями. Оскільки швидкість змінюється безперервно, то додавання можна замінити інтегруванням. Внаслідок цього отримаємо

$$\langle u \rangle = \int_0^{n_0} u \frac{dn}{n_0}, \quad (2.47)$$

або

$$\langle u \rangle = \int_0^{n_0} u F(u) du . \quad (2.48)$$

Цей результат має загальне значення. **Середнє значення будь-якої фізичної величини  $x$**  з урахуванням закону розподілу молекул за швидкостями в класичній статистичній фізиці визначається за формулою

$$\langle x \rangle = \int_0^{n_0} x(u) F(u) du . \quad (2.49)$$

Підставимо у формулу (2.48) вираз для  $F(u)$  із співвідношення 2.44. Тоді

$$\langle u \rangle = n_0 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^3 e^{-m_0 u^2 / (2kT)} u^2 du .$$

Після інтегрування отримаємо

$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} u_B = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \langle v_{\text{кв}} \rangle . \quad (2.49)$$

Усі три швидкості відрізняються одна від одної числовими множниками, причому

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle > \langle u \rangle > u_B . \quad (2.50)$$

За допомогою закону розподілу молекул за швидкостями можна знайти розподіл молекул ідеального газу за кінетичними енергіями їх теплового руху. Цей розподіл

встановлює частку  $\frac{dn_{W_K}}{n_0}$ , кінетичні енергії  $W_K = \frac{1}{2}m_0u^2$  яких перебувають в інтервалі від  $W_K$  до  $W_K + dW_K$ . Щоб отримати такий розподіл, необхідно в законі (2.45) перейти від швидкості до кінетичної енергії  $W_K$  за формулами

$$u = \sqrt{\frac{2W_K}{m_0}} \quad \text{і} \quad du = W_K^{-1/2} \frac{dW_K}{m_0}.$$

Тоді отримаємо

$$dn_{W_K} = n_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} e^{-W_K/kT} \sqrt{W_K} dW_K. \quad (2.51)$$

Тут

$$dn_{W_K}/n_0 = F_2(W_K) dW_K,$$

де  $F_2(W_K) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} e^{-W_K/kT} \sqrt{W_K}$  – **функція роз-**

**поділу молекул ідеального газу за кінетичними енергіями.**

Використовуючи цю функцію і формулу (2.49), знайдемо середню кінетичну енергію  $\langle W_K \rangle$  молекули ідеального газу:

$$\begin{aligned} \langle W_K \rangle &= \int_0^{\infty} W_K F_2(W_K) dW_K = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \times \int_0^{\infty} W_K e^{-W_K/kT} \sqrt{W_K} dW_K = \frac{3}{2} kT. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Як і очікувалося, ми отримали вираз, який збігається з формулою для середньої кінетичної енергії поступального руху молекул.

Аналіз розподілу Максвелла за швидкостями дозволяє зробити такі висновки:

- 1** Розподіл молекул за швидкостями має певну закономірність.
- 2** Серед молекул газу є як дуже швидкі, так і дуже повільні молекули.
- 3** Розподіл молекул за швидкостями залежить від температури.
- 4** Чим більшою є температура, тим більше максимум кривої розподілу зміщується у бік більших швидкостей.

### 2.11.2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ЗАКОНУ РОЗПОДІЛУ МОЛЕКУЛ ЗА ШВИДКОСТЯМИ

Експериментальна перевірка закону розподілу молекул за швидкостями була виконана через 60 років після встановлення цього закону Максвеллом.

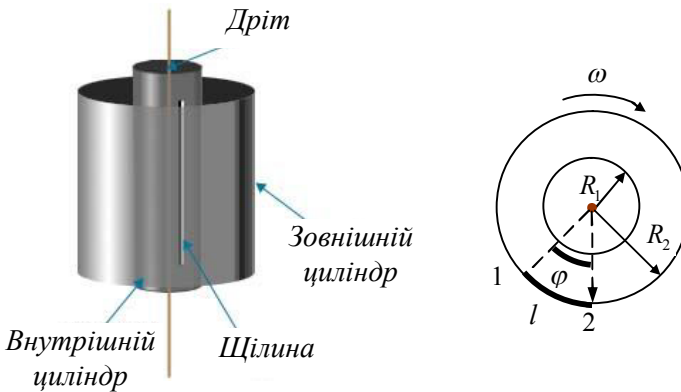


Рисунок 2.10 – Схема приладу Штерна для визначення швидкості молекул пари металу

**Штерн** використав метод молекулярних і атомних пучків (1920 р.) для визначення середніх швидкостей атомів у таких пучках. Будову приладу Штерна схематично зображено на рисунку 2.10. Прилад складається з двох концентричних циліндрів – зовнішнього та внутрішнього. Повітря з циліндрів відкачане. У внутрішньому циліндрі є вузька щілина. Вздовж осі натягнуто платиновий дріт, вкритий шаром срібла, по якому пропускають електричний струм. Зовнішній циліндр можна швидко обертати навколо осі. При нагріванні дроту електричним струмом срібло випаровується, і його атоми вилітають зі швидкістю, яка визначається їх температурою. Щілина виділяє спрямований

пучок молекул (дріт і щілина утворюють так звану «молекулярну рушницю»). Стінка зовнішнього циліндра спеціально охолоджується, щоб молекули, які потрапляють на неї, «прилипали» до стінки, утворюючи наліт срібла.

Спершу прилад не обертається, і наліт срібла утворюється в точці 1. Тепер припустимо, що вся система почала обертатися. Тоді хоча приціл «молекулярної рушниці» спрямований у ту саму точку 1, але ціль рухається, і кулі (молекули) будуть потрапляти не в точку 1, а в точку 2, яка зміщена на кут  $\varphi$  відносно точки 1. Таким чином, при обертанні приладу Штерна зі сталою швидкістю наліт срібла буде утворюватися в точці 2. Обчислимо довжину дуги  $l$ . Вона дорівнює шляху, який проходить точка циліндра за час  $t$  польоту молекули від внутрішнього до зовнішнього циліндра, тобто  $l = ut$ , де  $u$  – швидкість руху точок циліндра. З іншого боку, якщо позначити швидкість молекули через  $v$ , то згідно з рис. 2.9 отримаємо

$$t = \frac{R_2 - R_1}{v}.$$

Тоді

$$l = ut = u \frac{R_2 - R_1}{v}.$$

Звідки

$$v = u \frac{R_2 - R_1}{l}.$$

Визначити експериментально величини  $l$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  та швидкість  $u$  обертання внутрішнього циліндра нескладно. За останньою формулою під час досліду було встановлено, що швидкість атомів срібла утворює певний розподіл, а її

середнє значення дорівнює  $650\text{ м/с}$ . У такий спосіб були також визначені швидкості молекул пари деяких інших металів.

Таким чином, у цьому досліді були не тільки виміряні швидкості газових молекул, але й показано, що вони мають певний розподіл за швидкостями.

Більш точно закон розподілу молекул за швидкостями був перевірений у досліді Ламмерта (1929 р.). У цьому досліді молекулярний пучок атомів ртуті пропускався через два диски, які оберталися. У кожному диску були виконані радіальні прорізи, вісь обертання яких збігалася. При фіксованій швидкості обертання дисків молекули можуть проходити через обидва прорізи рознесених один від одного дисків тільки тоді, коли вони мають певне значення швидкості.

Максвеллівський закон розподілу за швидкостями і усі наслідки, які з нього випливають є правильними тільки для газу у рівноважній системі. Він є статистичним законом і виконується тим краще, чим більшою є кількість молекул у системі.

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1 Сформулюйте закон макроскопічної необоротності.
- 2 Дайте визначення моделі ідеального газу.
- 3 Рівняння стану ідеального газу.
- 4 На яких уявленнях ґрунтується виведення основного рівняння МКТ?
- 5 Тиск газу на стінки посудини. Основне рівняння МКТ.
- 6 Фізичний зміст температури та температурні шкали.
- 7 Сформулюйте закон Дальтона.
- 8 Атмосфера землі.
- 9 Атмосферний тиск. Вимірювання атмосферного тиску.
- 10 Барометрична формула.
- 11 Розподіл Больцмана.
- 12 Середня квадратична швидкість молекул.
- 13 Число ступенів вільності механічної системи та молекул ідеального газу.
- 14 Розподіл енергії за ступенями вільності.
- 15 Середня кінетична енергія молекули.
- 16 Кінетична теорія газів.
- 17 Закон розподілу молекул за швидкостями (закон Максвелла).
- 18 Найбільш вірогідна та середня арифметична швидкість молекул ідеального газу.
- 19 Як визначити середнє значення фізичної величини?
- 20 Експериментальна перевірка закону розподілу молекул за швидкостями.



### 3 ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ

Хаотичний рух молекул, безперервні зіткнення між ними призводять до того, що молекули, хоча й порівняно повільно, переміщуються з однієї точки простору в іншу. Зіткнення молекул спричиняє зміни напрямків швидкостей, що призводить до передачі імпульсу та енергії. З цієї причини у газовому середовищі самочинно виникають флуктуації (відхилення від середнього значення) густини (концентрації), температури і тиску газу, які миттєво зникають. Якщо ж подібні неоднорідності постійно спричиняються стороннім джерелом, то хаотичний рух молекул призводить до ліквідації цих неоднорідностей. При цьому у газі виникають особливі процеси, які отримали загальну назву – **явища перенесення**. Такими явищами є дифузія, теплопровідність та внутрішнє тертя. Явища перенесення в газах вивчаються на основі кінетичної теорії газів.

Потрібно відзначити, що **явища перенесення** – це нерівноважні процеси, в результаті яких у фізичній системі відбувається просторове перенесення речовини, імпульсу, енергії, електричного заряду або будь-якої іншої фізичної величини. Загальну теорію явищ перенесення, яку можна застосувати до будь-якої системи (газоподібної, рідкої чи твердої), дає термодинаміка нерівноважних процесів.

#### 3.1 ДОВЖИНА ВІЛЬНОГО ПРОБІГУ МОЛЕКУЛ

Внаслідок хаотичного руху молекули безперервно стикаються одна з одною. Між двома послідовними зіткненнями молекули рухаються рівномірно і прямолінійно.

**Довжиною вільного пробігу** молекули називається відстань  $\lambda$ , яку проходить молекула за час руху від одного

зіткнення до іншого. Зрозуміло, що ці відстані для різних молекул газу відрізняються. Тому в кінетичній теорії вводять поняття **середньої довжини вільного пробігу молекул**  $\langle \lambda \rangle$ . Величина  $\langle \lambda \rangle$  є характеристикою усієї сукупності молекул газу за певних значень тиску, температури та густини.

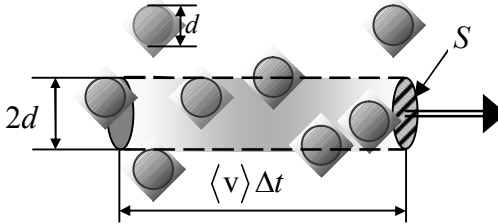


Рисунок 3.1– До визначення довжини вільного пробігу

Для визначення довжини вільного пробігу необхідно прийняти певну модель газу. Припустимо, що молекули є кульками з діаметром  $d \sim 10^{-10}$  м. При цьому виконується умова, що розміри посудини значно перевищують довжину вільного пробігу молекул. Це означає, що молекули набагато частіше стикаються одна з одною, ніж зі стінками посудини.

Розрахуємо середню кількість зіткнень  $Z$  молекули з іншими молекулами за час  $\Delta t$  при її русі в однорідному газі зі швидкістю  $\langle v \rangle$ , яка дорівнює середній арифметичній швидкості.

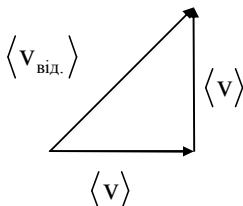


Рисунок 3.2 – До визначення відносної швидкості молекули газу

Для спрощення підрахунків припустимо, що молекули, з якими стикається вибрана молекула не рухаються. Під час свого руху вона стикається з тими нерухомими молекулами газу, центри яких

знаходяться на відстанях, менших або таких, що дорівнюють діаметру молекул  $d$ . За одиницю часу рухома молекула зіткнеться з усіма частинками, центри яких знаходяться усередині циліндра висотою  $\langle v \rangle \Delta t$  і радіусом основи  $d$  (рис. 3.1).

Кількість зіткнень  $Z$  молекули з іншими молекулами за час  $\Delta t$  буде дорівнювати кількості молекул, центри яких знаходяться в циліндрі довжиною  $\langle v \rangle \Delta t$  і діаметром  $2d$ :

$$Z = \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t n, \quad (3.1)$$

де  $n$  – концентрація молекул.

Припущення про те, що усі молекули, крім однієї, не рухаються, є дуже спрощеним. Насправді всі молекули рухаються, і можливість зіткнення двох частинок залежить від їх відносної швидкості. Тому замість середньоарифметичної швидкості  $\langle v \rangle$  до виразу (3.1) має входити середня відносна швидкість молекул  $\langle v_{\text{від.}} \rangle$ , яка дорівнює (рис. 3.2):

$$\langle v_{\text{від.}} \rangle = \langle v \rangle \sqrt{2}. \quad (3.2)$$

Таким чином, кінцева формула для кількості зіткнень молекули набере вигляду

$$\langle Z \rangle = \sqrt{2} \cdot \pi d^2 n \langle v \rangle \Delta t. \quad (3.3)$$

Середня відстань, яку пролітає молекула за час  $\Delta t$ , дорівнює добутку

$$\langle v \rangle \Delta t = \langle Z \rangle \cdot \langle \lambda \rangle. \quad (3.4)$$

З отриманого співвідношення (3.4) можна визначити середню довжину вільного пробігу молекул

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\langle Z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi d^2 n}. \quad (3.5)$$

З цього виразу випливає, що при сталій температурі, коли концентрація молекул пропорційна тиску, середня довжина вільного пробігу обернено пропорційна цій величині.

При підрахунку числа зіткнень та середньої довжини вільного пробігу молекул за модель молекули було прийняте кулеподібне пружне тіло. Насправді кожна молекула є складною системою елементарних частинок, і під час розгляду пружного зіткнення вважалося, що центри молекул можуть наблизитися до певної найменшої відстані. Потім виникають сили відштовхування, які викликають взаємодію, подібну до взаємодії при пружному зіткненні. Середню відстань між центрами молекул, що взаємодіють як при пружному зіткненні, називають ефективним діаметром  $\sigma$ .

З урахуванням вищенаведеного вираз для середньої довжини вільного пробігу молекул набере вигляду

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n}. \quad (3.6)$$

Значення ефективних діаметрів молекул деяких газів за нормальних умов наведені у таблиця А.6 додатка.

## 3.2 ДИФУЗИЯ

**Дифузія** – це нерівноважний необоротний процес, спричинений молекулярним тепловим рухом, який призводить до встановлення рівноважного розподілу концентрацій. Внаслідок дифузії відбувається вирівнювання хімічних потенціалів компонентів суміші. У найпростішому випадку дифузія – це явище самочинного взаємного проникнення та перемішування частин двох газів, які стикаються.

Дифузія є окремим випадком перенесення маси. Дифузія має місце не тільки у газах, але й у рідинах та твердих тілах, де відбувається з різною швидкістю, при цьому дифундувати можуть як частинки сторонніх речовин, так і власні частинки речовини (**самодифузія**).

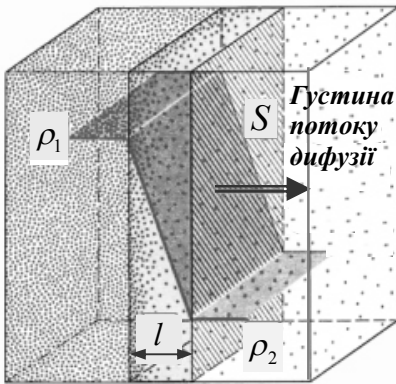


Рисунок 3.3 – До пояснення явища дифузії

Розглянемо процес вирівнювання концентрацій у спочатку неоднорідній речовині (рис. 3.3). З місць з високою густиною  $\rho_1$  йде більше частинок, ніж з місць із низькою концентрацією  $\rho_2$ . Через площадку  $S$  проходить за одиницю часу дифузійний потік речовини у бік із меншою концентрацією (густиною).

**Густина дифузійного потоку маси  $j$**  визначається масою  $m$  речовини, перенесеної через одиничну площадку, перпендикулярну до напрямку перенесення за одиницю часу:

$$j = \frac{dm}{dS \cdot dt}. \quad (3.7)$$

Одиницями вимірювання у системі СІ густини потоку маси є  $[j] = 1 \text{ кг} / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Вектор густини дифузійного потоку спрямований у бік зростання концентрації (рис. 3.3).

Процес дифузії є стаціонарним, якщо при сталій температурі  $T = \text{const}$  градієнт густини не змінюється з часом  $\text{grad } \rho = \text{const}$ .

**Перший закон Фіка:** для стаціонарного процесу дифузії густина потоку частинок, які дифундують, пропорційна градієнту їх густини

$$\vec{j} = -D \text{ grad } \rho, \quad (3.8)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $[D] = 1 \text{ м}^2 / \text{с}$ .

Коефіцієнт дифузії є сталою величиною, що залежить від властивостей дифузійного середовища та природи частинок, які дифундують.

Для одновимірного випадку перший закон Фіка має вигляд

$$j = -D \frac{d\rho}{dx}, \quad (3.9)$$

Знак «мінус» вказує на те, що потік речовини спрямований у бік зменшення концентрації. Таким чином, в ізольованій системі існує тенденція до вирівнювання концентрацій.

**Другий закон Фіка** описує нестаціонарний випадок, він впливає з першого закону Фіка при урахуванні зміни концентрації частинок внаслідок дифузії. При  $D = \text{const}$  другий закон Фіка називається **законом дифузії**:

$$\frac{d\rho}{dt} = D\nabla^2 \rho, \quad (3.10)$$

де  $\nabla^2$  – оператор Лапласа.

З молекулярно-кінетичної теорії можна отримати вираз для коефіцієнта дифузії ідеального газу  $D$ :

$$D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \cdot \langle v \rangle, \quad (3.11)$$

де  $\langle \lambda \rangle$  – середня довжина вільного пробігу молекул;  
 $\langle v \rangle$  – середня арифметична швидкість молекул.

Потрібно відзначити, що закони Фіка для дифузії дуже наближено описують реальні, імовірнісні за своєю сутністю фізичні явища.

Дифузія відіграє важливу роль у різних галузях науки та техніки, в процесах, що спостерігаються у живій та неживій природі. Дифузія через пористі перегородки дозволяє здійснювати розділення газових сумішей на складники. Дифузія впливає або навіть визначає механізм і кінетику хімічних реакцій, а також численних фізико-хімічних процесів та явищ, таких, як випаровування, конденсації, розчинення, уповільнення нейтронів у ядерних реакторах і т. ін. Значення дифузії істотно збільшилося у зв'язку з необхідністю створення матеріалів із наперед заданими властивостями для ядерної енергетики, космонавтики і т. ін. Знання законів, які керують дифузією дозволяє уникати небажаних змін у виробках під впливом значних навантажень, опромінення і т. ін. Закономірностям дифузії підлягають процеси життєдіяльності клітин живих організмів.

### 3.3 В'ЯЗКІСТЬ (ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ)

Нехай по трубі у напрямку  $x$  рухається газ із швидкістю  $u$  (див. рис. 3.4). При цьому молекули газу одночасно беруть участь у двох видах руху: спрямованому із швидкістю  $u$  і хаотичному тепловому із швидкістю  $v$ .

Виділимо у потоці площадку  $dS$  паралельну швидкості спрямованого руху  $\vec{u}$ . За рахунок теплового руху молекули будуть проходити через цю площадку та переносити із собою імпульс. Поблизу стінок завдяки стиканням із ними імпульс буде зменшуватися. Таким чином, шари молекул газу біля стінок будуть мати меншу швидкість і відповідно гальмувати сусідні шари. Очевидно, що швидкості молекул газу в різних точках потоку будуть різними, тобто вони розподіляються за певним законом залежно від радіального напрямку  $z$  (див. рис. 3.4).

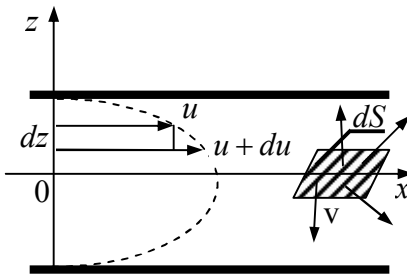


Рисунок 3.4 – До пояснення явища в'язкості

Таким чином, під час руху газу в потоці відбувається гальмування одних шарів газу іншими – це явище називається **внутрішнім тертям, або в'язкістю**, а гальмівна сила – **силою внутрішнього тертя**.

Рівняння перенесення для імпульсу спрямованого руху має вигляд

$$dp = \eta \cdot \rho \frac{du}{dz} dS \cdot dt. \quad (3.12)$$



Візьмемо до уваги, що за другим законом Ньютона у диференціальній формі

$$F = \frac{dp}{dt},$$

тоді закон Ньютона для внутрішнього тертя має вигляд

$$F = \eta \cdot \rho \frac{du}{dz} dS, \quad (3.13)$$

де  $\frac{du}{dz}$  – **градієнт швидкості**, який показує, на скільки змінюється швидкість спрямованого руху на одиниці радіального напрямку;  $\eta$  – коефіцієнт пропорційності, який називається **коефіцієнтом динамічної в'язкості, або коефіцієнтом внутрішнього тертя**.

За змістом динамічна в'язкість дорівнює силі внутрішнього тертя, яке діє на одиничну площадку при одиничному градієнті швидкості. Одиницею вимірювання динамічної в'язкості є  $[\eta] = \text{Па} \cdot \text{с}$ .

У гідродинаміці використовують величину

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (3.14)$$

яка називається **кінематичним коефіцієнтом в'язкості**, де  $\rho$  – густина газу. Одиницею вимірювання кінематичної в'язкості є  $[\nu] = \text{м}^2/\text{с}$ .

Молекулярно-кінетична теорія пояснює в'язкість рухом та взаємодією молекул. У газах відстань між молекулами є істотно більшою за радіус дії молекулярних сил,

тому в'язкість газів визначається в основному молекулярним рухом.

З МКТ можна отримати для ідеального газу коефіцієнт динамічної в'язкості у вигляді

$$\eta = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \cdot \langle v \rangle \rho. \quad (3.15)$$

В'язкість газів та їх сумішей істотно залежить від температури та густини газів при низьких тисках, крім того, в'язкість залежить від роду речовини.

В'язкість – важлива фізико-хімічна характеристика речовин. Її потрібно враховувати при перекачуванні рідин і газів по трубах (нафтопроводи, газопроводи). В'язкість розплавлених шлаків є істотною у доменному та мартенівському процесах. Значення в'язкості обумовлюють потужність мішалок, насосів і т. ін., оскільки вони впливають на швидкість тепло- і масоперенесення. Температурна залежність в'язкості – це найважливіша характеристика нафтопродуктів, особливо мастильних матеріалів.

### 3.4 ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ

**Теплопровідність** – це явище перенесення внутрішньої енергії за рахунок взаємодії мікрочастинок дотичних тіл або частин того самого тіла, що мають різну температуру. При теплопровідності перенесення енергії відбувається за рахунок безпосередньої енергії частинками (молекул, атомів, електронів), які мають більшу енергію, частинкам, енергія яких менша. Такий теплообмін може відбуватися в будь-яких тілах із неоднорідним розподілом температур, але механізм перенесення теплоти буде залежати від агрегатного стану речовини.

Припустимо, що газ перебуває між двома стінками,

температури яких становлять  $T_1$  і  $T_2$  (рис. 3.5).

Внаслідок хаотичного руху молекули стикаються із стінками і між собою та набувають (або віддають) кінетичної енергії. З часом встановлюється стаціонарний режим перенесення потоку теплоти та певний розподіл температури (див. рис. 3.5).

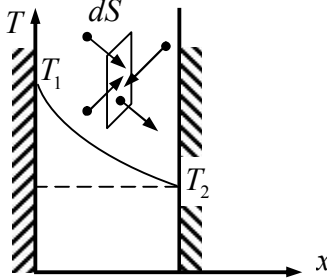


Рисунок 3.5 – До пояснення явища теплопровідності

Густина теплового потоку дорівнює кількості  $dQ$  теплоти, яка переноситься через одиничну площадку, перпендикулярну до напрямку перенесення за одиницю часу:

$$\dot{q} = \frac{dQ}{dS \cdot dt}. \quad (3.16)$$

Одиницями вимірювання густини теплового потоку є  $[\dot{q}] = \text{Вт}/\text{м}^2$ .

Якщо відносна зміна температури на відстані довжини вільного пробігу частинок є невеликою, то виконується основний закон теплопровідності – **закон Фур'є**: густина теплового потоку пропорційна градієнту температури:

$$\vec{\dot{q}} = -\chi \text{grad } T, \quad (3.17)$$

де  $\chi$  – **коефіцієнт теплопровідності**.

Знак «мінус» вказує на те, що тепловий потік спрямований у бік зменшення температури.

В одновимірному випадку **закон Фур'є** має вигляд

$$\dot{q} = -\chi \frac{dT}{dx}. \quad (3.18)$$

За змістом коефіцієнт теплопровідності – це кількість теплоти, яка пройшла за одиницю часу через одиничну площадку при одиничному градієнті температури. Одиницею вимірювання коефіцієнта теплопровідності є  $[\chi] = \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

Рівняння теплопровідності (3.18) є застосовним для газів, рідин і твердих тіл. З молекулярно-кінетичної теорії випливає, що для ідеального газу **коефіцієнт теплопровідності** дорівнює

$$\chi = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \cdot \langle v \rangle \cdot \rho \cdot c_V, \quad (3.19)$$

де  $c_V$  – питома теплоємність газу при сталому об'ємі.

Коефіцієнт теплопровідності залежить від агрегатного стану речовини, його атомно-молекулярної будови, температури, густини, тиску та виду речовини.

У реальних газах коефіцієнт теплопровідності є досить складною функцією температури та тиску.

Найгіршими провідниками теплоти є гази, найкращими – метали. Саме тому більшість теплоізоляційних матеріалів мають пористу будову.

Коефіцієнти  $D$ ,  $\eta$  і  $\chi$  мають загальну назву **коефіцієнтів перенесення**, їх значення можна встановити дослідним шляхом. Оскільки у теоретичні вирази для цих коефіцієнтів входять мікропараметри газу, то, визначивши коефіцієнти  $D$ ,  $\eta$  і  $\chi$ , можна отримати важливу інформацію про ці мікропараметри. Однак потрібно враховувати, що коефіцієнти перенесення отримані у припущенні моделі

ідеального газу, отже, їх значення потрібно розглядати як наближені.

Незважаючи на те, що швидкості хаотичного руху молекул є величезними – сотні і тисячі метрів за секунду, процеси перенесення відбуваються відносно повільно. Наведений факт пояснюється тим, що молекула рухається з величезною швидкістю від одного зіткнення до іншого, після чого напрямок її руху змінюється аж до протилежного. Шлях молекули є ламаною лінією. Тому молекула рухається по об'єму повільно.

Завершимо розділ таблицею математичних виразів для законів перенесення та відповідних коефіцієнтів для одновимірного випадку.

Таблиця 3.1 – Явища перенесення

Явище	Фізична величина, що переноситься	Основний закон явища перенесення	Формула для коефіцієнта перенесення
Дифузія	Маса	$j = D \frac{d\rho}{dx}$	$D = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \cdot \langle v \rangle$
Внутрішнє тертя	Імпульс	$\frac{dp}{dS \cdot dt} = \eta \cdot \rho \frac{du}{dr}$	$\eta = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \cdot \langle v \rangle \rho$
Теплопровідність	Внутрішня енергія	$\dot{q} = \chi \frac{dT}{dx}$	$\chi = \frac{1}{3} \langle \lambda \rangle \cdot \langle v \rangle \cdot \rho \cdot c_v$

Окремо потрібно відзначити, що закони перенесення не є фундаментальними законами природи, вони є їх лінійними наближеннями.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1 Довжина вільного пробігу та середня довжина вільного пробігу молекул.
- 2 Що спричиняє явища перенесення?
- 3 Дайте визначення явища дифузії.
- 4 Густина потоку маси та коефіцієнт дифузії.
- 5 Перший та другий закони Фіка.
- 6 Явище внутрішнього тертя.
- 7 В'язкість. Коефіцієнти кінематичної та динамічної в'язкості.
- 8 Рівняння перенесення для імпульсу спрямованого руху.
- 9 Закон Ньютона для внутрішнього тертя.
- 10 Явище теплопровідності.
- 11 Густина потоку теплоти та коефіцієнт теплопровідності.
- 12 Рівняння Фур'є.

## 4 ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинамічний метод не спирається на будь-які модельні уявлення про мікроскопічну структуру речовини. Він встановлює зв'язки між фізичними величинами (**термодинамічними параметрами**), які описують систему. Найбільш поширеними **термодинамічними параметрами**, які характеризують стан системи, є тиск  $p$ , об'єм  $V$ , абсолютна температура  $T$  та ін.

Мікроскопічні фізичні величини, такі, як кількість атомів та молекул, їх маси та розміри, у термодинаміці не розглядаються, що ускладнює як засвоєння студентами термодинаміки, так і використання її законів для розв'язання конкретних фізичних задач. Разом із цим термодинамічний метод вирізняється логічною простотою і дозволяє із загальних позицій розібратися у фізичній суті ряду задач без інформації про мікроскопічну будову речовини. Саме у цьому полягає неоціненна перевага феноменологічного підходу над статистичним.

Подібно до геометрії та механіки **термодинаміка** є аксіоматичною наукою. Вона ґрунтується **на чотирьох законах**, які є узагальненням усієї сукупності експериментальних даних про перетворення теплоти у механічну роботу.

**Нульовий закон термодинаміки** (принцип температури):

Якщо кожна з двох термодинамічних систем перебуває у тепловій рівновазі з третьою, то вони перебувають у рівновазі одна з одною. Нульовий закон встановлює існування температури – функції стану системи, що визначає теплову рівновагу.

**Перший закон термодинаміки** (принцип енергії):

Узагальнений закон збереження енергії, сформульо-

ваний Р. Майером (1842 р.), який довів еквівалентність теплоти та механічної роботи.

**Другий закон термодинаміки** (принцип ентропії):

Ентропія ізольованої системи, яка перебуває не в рівновазі, має тенденцію до збільшення, наближаючись до максимального значення у рівновазі.

**Третій закон термодинаміки** (принцип Нернста):

При наближенні температури до абсолютного нуля ентропія системи наближається до сталого мінімуму.

Чотири перелічених закони становлять набір аксіом, що є основою, на якій будується вся термодинаміка.

### 4.1 РІВНОВАЖНІ СТАНИ ТА РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ

Для розуміння законів термодинаміки потрібно з'ясувати, що являє собою термодинамічний стан фізичної системи. Справа у тому, що у поняттях термодинамічного та механічного станів системи є істотні відмінності. Так, у механіці стан системи є повністю визначеним за умови, що відомі положення та швидкості руху усіх частинок, які входять до складу системи. Тоді для системи, що містить  $N$  частинок (у випадку відсутності зв'язків між ними), необхідно знати  $6N$  змінних. Внаслідок того, що термодинамічна система містить величезну кількість атомів і молекул, неможливо поширити механічне визначення стану на термодинаміку. Насправді ж, як було зазначено вище, в цьому і потреби не виникає.

**Термодинамічний стан системи** повністю визначається її **термодинамічними параметрами**. Коли змінюється хоча б один із параметрів термодинамічної системи, то і стан системи змінюється, тобто відбувається **термоди-**



**намічний процес**, який є сукупністю змінних станів даної системи.

Щоб пояснити поняття термодинамічного стану системи, розглянемо простий приклад.

**Система, що складається з хімічно однорідної рідини або газу.** У такій системі можна виміряти температуру  $T$ , тиск  $p$  і об'єм  $V$ . Для даної кількості речовини в системі значення  $T$ ,  $p$  і  $V$  не є незалежними, вони пов'язані співвідношенням

$$f(p, V, T) = 0,$$

яке називається термодинамічним **рівнянням стану**.

Написане рівняння можна розв'язати відносно однієї зі змінних, виразивши її через дві інших. Тому стан системи повністю визначається будь-якими двома змінними, наприклад,  $p$  і  $V$ .

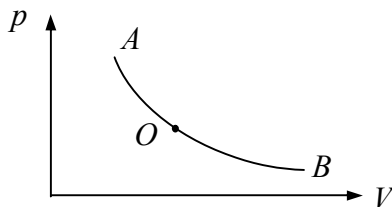


Рисунок 4.1 – Зображення рівноважного термодинамічного процесу (крива  $AB$ ). Точка  $O$  зображує певний термодинамічний стан системи

Якщо по осях прямокутної системи координат відкладати значення параметрів  $p$  і  $V$ , то точка на площині  $(p, V)$  буде зображувати певний стан системи (рис. 4.1).

Закони термодинаміки, які розглядаються у даному курсі, були сформульовані для рівноважних термодинамічних станів і процесів.

**Рівноважним** є стан, в який приходить термодинамічна система за сталих зовнішніх умов. Рівноважний стан характеризується сталістю у часі термодинамічних параметрів і відсутністю у системі потоків речовини та енергії.

У системі, яка перебуває у **нерівноважному стані**, відбуваються необоротні процеси перенесення (теплопровідність, дифузія і т. ін.), що прагнуть повернути систему у стан термодинамічної рівноваги, якщо не існує факторів, які цьому перешкоджають: відведення (або підведення) енергії та речовини із системи. У протилежному разі можливе прагнення системи не до рівноважного, а до стаціонарного нерівноважного стану. Час, протягом якого система набуває рівноважного стану, називається **часом релаксації**. Уявімо собі процес, що проходить зі швидкістю, значно меншою за швидкість релаксації. Це означає, що на кожному етапі процесу значення всіх параметрів системи встигають вирівнюватися, і цей процес буде являти собою ланцюжок нескінченно близьких рівноважних станів. Такі досить повільні процеси називаються **рівноважними**. На діаграмі  $(p, V)$  **рівноважний процес** переходу системи з одного рівноважного стану в інший зображується кривою, що з'єднує відповідні точки (рис. 4.1).

Рівноважні процеси називаються також **оборотними**. Такий процес можна здійснити, якщо змінювати зовнішні умови настільки повільно, що система встигає прийти у відповідність до нових умов.

Якщо ми перевели систему зі стану  $A$  у стан  $B$ , то можна перевести її зі стану  $B$  у  $A$  за допомогою оберненого процесу, при якому система проходить через ті самі проміжні стани, але у зворотному порядку. Для цього потрібно повільно змінювати зовнішні умови, рухаючись у зворотному напрямку.

## 4.2 НУЛЬОВИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Нульовий закон термодинаміки сформулював англійський вчений Р. Фаулер (1931) для строгого визначення термічної рівноваги. Температура є функцією стану: вона не залежить від початкових умов і повністю визначається станом системи у даний момент.

**Нульовий закон термодинаміки** можна сформулювати так. **Існує функція стану системи – температура. Однакові значення температур у всіх точках є умовою рівноваги термодинамічної системи.**

## 4.3 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ СИСТЕМИ

Одним із найважливіших понять термодинаміки є внутрішня енергія тіла. Усі макроскопічні тіла мають енергію, зосереджену всередині самих тіл. З точки зору молекулярно-кінетичної теорії **внутрішня енергія** ( $U$ ) речовини складається з кінетичної енергії усіх атомів і молекул та потенціальної енергії їх взаємодії. Зокрема, **внутрішня енергія ідеального газу** дорівнює сумі кінетичних енергій усіх частинок газу, які перебувають у стані безперервного хаотичного теплового руху.

Внутрішня енергія є функцією стану системи. Це означає, що кожного разу, коли система опиняється в певному стані, незалежно від попередньої історії системи, її внутрішня енергія має таке саме значення. Таким чином, **зміна внутрішньої енергії**  $\Delta U$  при переході системи з одного стану в інший завжди дорівнює різниці значень внутрішньої енергії в цих станах незалежно від шляху, за яким виконувався перехід:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (4.1)$$

### 4.3.1 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Оскільки ідеальний газ складається з частинок, що не взаємодіють на відстані, то їх потенціальна енергія дорівнює нулю. Тому **внутрішня енергія ідеального газу** є сумою середніх кінетичних енергій усіх його молекул (або атомів):

$$U = N \cdot \langle \varepsilon_{\text{кін}} \rangle, \quad (4.2)$$

де  $N$  – кількість молекул ідеального газу в об'ємі  $V$ .

Підставимо у це співвідношення значення середньої кінетичної енергії (2.21) для ідеального газу:

$$U = N \frac{i}{2} kT. \quad (4.3)$$

З урахуванням, що  $N = N_A \cdot \frac{m}{M}$ , отримаємо для внутрішньої енергії ідеального газу співвідношення

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} RT, \quad (4.4)$$

де  $N_A \cdot k = R$  – універсальна (молярна) газова стала, яка дорівнює  $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ .

## 4.4 МЕХАНІЧНА РОБОТА

Внутрішня енергія тіла може змінюватися як внаслідок механічної **роботи**, так і внаслідок **теплообміну**.

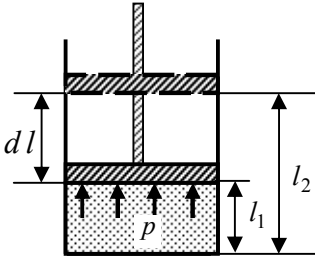


Рисунок 4.2 – До визначення роботи у термодинаміці

Робота на відміну від внутрішньої енергії не є функцією стану. Знайдемо вираз для визначення механічної роботи, яка виконується ідеальним газом при зміні його об'єму під час квазірівноважного процесу. Коли до газу, який міститься у циліндричній посудині під поршнем (рис. 4.2), що може вільно рухатися, підводиться теплота, то газ ізобарно розширюється від  $V_1$  до  $V_2$ . При цьому поршень пересувається на відстань  $dl = l_2 - l_1$ , а об'єм змінюється на  $dV = V_2 - V_1$ . Для певного рівноважного стану на поршень, площа поперечного перерізу якого  $S$ , з боку газу внаслідок тиску  $p$  діє сила  $F = pS$ .

Оскільки напрямок цієї сили збігається з напрямком переміщення поршня, то елементарна робота, виконана газом, дорівнює

$$\partial A = Fdl = pSdl = pdV .$$

Таким чином,

$$\partial A = pdV . \quad (4.5)$$

При розширенні газу, коли  $dV > 0$ , робота є додатною ( $A > 0$ ); при стисканні  $dV < 0$  і ( $A < 0$ ). Видно, що мова йде про роботу, яка виконується газом, а не зовніш-

німи силами. Робота всіх зовнішніх сил, навпаки, при розширенні газу виявиться від'ємною, а при стисканні – додатною.

Інтегруванням співвідношення (4.5) знаходимо роботу, виконувану газом:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (4.6)$$

Робота залежить не тільки від початкового та кінцевого станів системи, вона також визначається процесом, (формою траєкторії  $p(V)$ ), в якому вона виконувалася.

### 4.5 КІЛЬКІСТЬ ТЕПЛОТИ

**Кількість теплоти**  $Q$  – це енергія, яка передається тілу у процесі теплопередачі ззовні. **Теплопередача** – це такий процес, при якому внутрішня енергія одних тіл зменшується, а інших – відповідно збільшується, причому механічна енергія тіл не змінюється, і робота не виконується. Кількість теплоти не є функцією стану. Це означає, що вона залежить від виду процесу.

Відзначимо, що в процесі теплопередачі не завжди змінюється тепловий стан тіл, тобто їх температура. Наприклад, під час танення льоду передача теплоти змінює стан тіла (лід із твердого стану переходить у рідкий), але температура його залишається сталою.

**Нагрівання (охолодження)** речовини – це процес зміни внутрішньої енергії тіла, пов'язаний зі зміною його температури.

Кількість теплоти, яку потрібно надати будь-якому тілу, щоб підвищити його температуру на 1К, називається **теплоємністю** цього тіла:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}. \quad (4.7)$$

Одиницями вимірювання теплоємності у СІ є  $[C] = \text{Дж}/\text{К}$ .

Теплоємність тіла пропорційна його масі. Тому для характеристики теплових властивостей речовини беруть теплоємність одиниці маси цієї речовини, а саме питому теплоємність.

**Питомою масовою теплоємністю речовини ( $c$ )** називається фізична величина, що показує, яка кількість теплоти ( $Q$ ) потрібна для нагрівання одиниці маси речовини на один Кельвін:

$$c = \frac{\partial Q}{m \cdot \partial T}. \quad (4.8)$$

Одиницею вимірювання питомої теплоємності є  $[c] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .

Кількість теплоти, яку потрібно надати одному молю речовини, щоб підвищити його температуру на один градус, називається **молярною теплоємністю**:

$$C_M = \frac{\partial Q}{\nu \cdot \partial T}. \quad (4.9)$$

Одиницею вимірювання молярної теплоємності є  $[C_M] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Теплоємність залежить від термодинамічного процесу. У розділі 4.5.1 ми визначимо теплоємність ідеального газу для різних ізопроцесів.

#### 4.6 ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

**Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії, який сформульований у вигляді, зручному для розгляду теплових процесів. Кількість теплоти, надана системі, йде на зміну внутрішньої енергії системи і здійснення системою роботи:**

$$\partial Q = dU + \partial A, \quad (4.10)$$

де  $\partial Q$  – це елементарна теплота, надана системі шляхом теплопередачі;  $dU$  – зміна внутрішньої енергії газу;  $\partial A$  – елементарна робота, яка виконується газом (над газом).

Використовуючи вирази (4.8) та (4.9), отримаємо такий вираз першого закону термодинаміки:

$$\partial Q = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT + p dV. \quad (4.11)$$



### 4.6.1 ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО ІЗОПРОЦЕСІВ

**Ізопроеесом** називається процес, під час якого один з термодинамічних параметрів ( $p$ ,  $V$  або  $T$ ) залишається сталим. Застосуємо перший закон термодинаміки до ізопроеесів (при  $v = const$ ) та визначимо відповідні теплоємності.

**Ізотермічний процес** ( $T = const$ ). Зміна температури  $dT = 0$ , отже, з (4.4) випливає, що  $dU = 0$ , тоді перший закон термодинаміки для ізотермічного процесу набере вигляду

$$\partial Q = \partial A. \quad (4.12)$$

*При ізотермічному процесі уся кількість теплоти, надана системі, витрачається на виконання системою роботи.*

Знайдемо роботу, що виконується при ізотермічному процесі. З рівняння Менделєєва-Клапейрона  $p = \frac{m}{M} RT \frac{1}{V}$ , тоді з (4.6)

$$A = \int_V p dV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.13)$$

При ізотермічному процесі  $dT = 0$ , отже, **теплоємність** стає нескінченною:

$$C_T = \pm\infty. \quad (4.14)$$

**Ізохорний процес** ( $V = const$ ). Для ізохорного процесу  $dV = 0$ , тоді з (4.5)  $\partial A = 0$ . Тоді перший закон термодинаміки для ізохорного процесу набере вигляду

$$\partial Q = dU. \quad (4.15)$$

*При ізохорному процесі уся кількість теплоти, надана системі, йде на збільшення внутрішньої енергії системи.*

Визначимо питому та молярну теплоємності газу при ізохорному процесі.

**Молярну теплоємність газу при ізохорному процесі** визначимо із співвідношення

$$C_V = \frac{\partial Q}{\nu dT} = \frac{dU}{\nu dT} = \frac{\frac{i}{2}\nu R dT}{\nu dT} = \frac{i}{2}R. \quad (4.16)$$

Звідки внутрішню енергію ідеального газу можна записати у вигляді

$$dU = C_V \nu dT = C_V \frac{m}{M} dT. \quad (4.17)$$

**Питома теплоємність газу при ізохорному процесі** дорівнює

$$c_V = \frac{\partial Q}{m dT} = \frac{dU}{m dT} = \frac{\frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT}{m dT} = \frac{i}{2} \frac{R}{M}. \quad (4.18)$$

**Ізобарний процес** ( $p = \text{const}$ ).

**Роботу при ізобарному процесі** визначимо із співвідношення (4.6):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p \Delta V. \quad (4.19)$$

При ізобарному процесі перший закон термодинаміки має вигляд

$$\partial Q = dU + \partial A.$$

***Кількість теплоти, надана системі при ізобарному процесі, йде на зміну внутрішньої енергії системи і виконання роботи.***

Враховуючи вирази (4.10) та (4.19), отримаємо перший закон термодинаміки для ізобарного процесу у вигляді

$$\Delta Q = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T + p \Delta V. \quad (4.20)$$

Продиференціюємо рівняння Менделєєва – Клапейрона з урахуванням, що ( $p = \text{const}$ ):

$$p dV = \frac{m}{M} R dT,$$

звідки

$$p\Delta V = \frac{m}{M} R\Delta T.$$

Отже, **робота при ізобарному процесі** визначається виразом

$$A = p\Delta V = \frac{m}{M} R\Delta T. \quad (4.21)$$

Тоді перший закон термодинаміки для ізобарного процесу набере вигляду

$$\Delta Q = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R\Delta T + \frac{m}{M} R\Delta T = \frac{i+2}{2} \frac{m}{M} R\Delta T. \quad (4.22)$$

Визначимо питому та молярну теплоємності ідеального газу для ізобарного процесу.

Обчислимо **молярну теплоємність ідеального газу при ізобарному процесі**:

$$C_p = \frac{\frac{i+2}{2} \nu R dT}{\nu dT} = \frac{i+2}{2} R. \quad (4.23)$$

**Питома теплоємність ідеального газу при ізобарному процесі** дорівнює

$$c_p = \frac{\frac{i+2}{2} \frac{m}{M} R dT}{m dT} = \frac{i+2}{2} \frac{R}{M}. \quad (4.24)$$

### 4.6.2 РІВНЯННЯ МАЄРА

Встановимо зв'язок між молярними теплоємностями ідеального газу при ізобарному ( $p = \text{const}$ ) та ізохорному ( $V = \text{const}$ ) процесах. З рівнянь (4.24) та (4.18) отримаємо рівняння Маєра (1842 р.):

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

$$C_p - C_V = R. \quad (4.25)$$

**Рівняння Маєра** показує, що молярна теплоємність ідеального газу більша за молярну теплоємність ідеального газу на величину молярної газової сталої.

### 4.7 АДІАБАТНИЙ ПРОЦЕС

**Адіабатним** називається процес, який проходить без теплообміну із зовнішнім середовищем:  $\delta Q = 0$ . Знайдемо рівняння, яке пов'язує термодинамічні параметри ідеального газу при адіабатному процесі.

Для виведення нам знадобляться раніше отримані співвідношення.

Візьмемо рівняння Маєра (4.25), розділимо його ліву і праву частини на  $C_V$  та отримаємо

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

Введемо **показник Пуассона**

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad (4.26)$$

або

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \frac{(i+2)R/2}{iR/2} = \frac{i+2}{i}. \quad (4.27)$$

Ця величина є характеристикою для будь-якого газу.  
З урахуванням виразу (4.26) рівняння Маєра набере вигляду

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_v}. \quad (4.28)$$

Використаємо перший закон термодинаміки у вигляді

$$\partial Q = dU + \partial A,$$

тоді з урахуванням виразів (4.23), (4.17), наведених на початку розділу, отримаємо

$$\partial Q = \frac{m}{M} C_v dT + p dV.$$

Згідно із визначенням адіабатного процесу  $\partial Q = 0$ ,  
тоді

$$\frac{m}{M} C_v dT + p dV = 0. \quad (4.29)$$

Знайдемо тиск із рівняння Менделєєва – Клапейрона:

$$p = \frac{m}{M} RT \frac{1}{V}$$

та підставимо у співвідношення (4.29):

$$\frac{m}{M} C_V dT + \frac{m}{M} \frac{RT}{V} dV = 0.$$

Скоротимо рівняння на  $\frac{m}{M}$ :

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0. \quad (4.30)$$

Розділимо праву і ліву частини рівняння на  $TC_V$  та отримаємо

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0. \quad (4.31)$$

Співвідношення (4.31) можна записати у вигляді

$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0.$$

Це означає, що при адіабатному процесі

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const}. \quad (4.32)$$

Підставимо вираз (4.28) у (4.32) та отримаємо

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const},$$

або

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow \ln(T \cdot V^{\gamma-1}) = \text{const}.$$

Звідси випливає **рівняння адіабатного процесу**

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (4.33)$$

Використовуючи рівняння Менделєєва – Клапейрона, можна отримати інші записи рівняння адіабати. Для цього з нього виразимо температуру

$$T = \frac{M}{m} \frac{pV}{R}$$

та підставимо її в рівняння (4.33), враховуючи, що  $m$ ,  $M$  і  $R$  – сталі величини:

$$\frac{M}{m} \frac{pV}{R} \cdot V^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow pV \cdot V^{\gamma-1} = \frac{m R \text{const}}{M}.$$

У результаті отримаємо рівняння адіабатного процесу у вигляді

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (4.34)$$



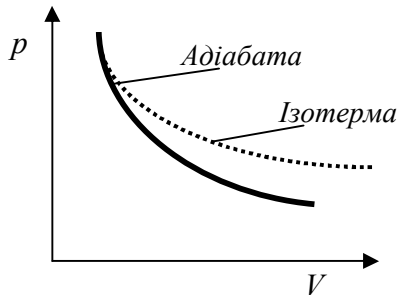


Рисунок 4.3 – Адіабата та ізотерма

На рисунку 4.3 наведено схематичне зображення ізотерми та адіабати. Оскільки  $C_p > C_v$ , то  $\gamma > 1$ . Це означає, що адіабата у координатах  $p-V$  йде крутіше, ніж ізотерма.

#### 4.8 ПОЛІТРОПНІ ПРОЦЕСИ

**Політропними** називають процеси, в яких теплоємність тіла залишається сталою:

$$C = \text{const} . \quad (4.35)$$

Знайдемо рівняння політропи для ідеального газу. Запишемо рівняння першого закону термодинаміки для одного моля газу  $\nu = \frac{m}{M} = 1$ . Враховуючи, що  $dQ = CdT$ , отримаємо

$$CdT = C_v dT + pdV . \quad (4.36)$$

Для одного моля рівняння Менделєєва – Клапейрона має вигляд

$$pV = RT . \quad (4.37)$$

Продиференціюємо це рівняння:

$$pdV + Vdp = RdT .$$

Звідси

$$\frac{pdV + Vdp}{R} = dT ,$$

Підставивши це співвідношення у (4.36), отримаємо

$$C \frac{pdV + Vdp}{R} = C_V \frac{pdV + Vdp}{R} + pdV$$

і

$$C(pdV + Vdp) = C_V(pdV + Vdp) + RpdV .$$

Винесемо множники  $pdV$  і  $Vdp$  за дужки:

$$(C - C_V - R)pdV + (C - C_V)Vdp = 0 . \quad (4.38)$$

Виконаємо заміну:

$$C_p = C_V + R$$

та розділимо вираз (4.38) на  $pV$ . У результаті отримаємо диференціальне рівняння

$$(C - C_p) \frac{dV}{V} + (C - C_v) \frac{dp}{p} = 0. \quad (4.39)$$

Інтегрування рівняння (4.39) приводить до співвідношення

$$(C - C_p) \ln V + (C - C_v) \ln p = \text{const}.$$

Розділимо його на  $(C - C_v)$ . Це можливо за умови, що  $C \neq C_v$ :

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} \ln V + \ln p = \text{const}. \quad (4.40)$$

Співвідношення

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}. \quad (4.41)$$

Визначимо як **показник політропи**. Тоді **рівняння політропного процесу** (4.40) після нескладних перетворень набере вигляду

$$pV^n = \text{const}. \quad (4.42)$$

Усі раніше розглянуті ізопроцеси та адіабатний процес – це політропні процеси з різними значеннями показників. У таблиці 4.1 наведені вирази для молярних теплоємностей та показників політропи для цих процесів.

Перепишемо співвідношення (4.41) у вигляді

$$n(C - C_v) = C - C_p \Rightarrow C(n - 1) = nC_v - C_p.$$

Звідки визначимо теплоємність ідеального газу для політропного процесу:

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n-1}. \quad (4.43)$$

Таблиця 4.1 – Співвідношення для молярних теплоємностей та значення показника політропи для різних термодинамічних процесів

Процес	Теплоємність	Показник політропи	Рівняння процесу
Політропний	$C = const$	$n$	$pV^n = const$
Ізобарний	$C = C_p$	$n = 0$	$V/T = const$
Ізотермічний	$C = \infty$	$n = 1$	$pV = const$
Ізохорний	$C = C_V$	$n = \infty$	$p/T = const$
Адіабатний	$C = 0$	$n = \gamma$	$pV^\gamma = const$

#### 4.8.1 РОБОТА ПРИ ПОЛІТРОПНОМУ ПРОЦЕСІ

Робота, яка виконується при переході газу із одного стану в інший, визначається за формулою (4.6). Для інтегрування використаємо рівняння політропи (4.42). Рівняння політропи можна записати так:

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n,$$

звідси

$$p = \frac{p_1V_1^n}{V^n}. \quad (4.44)$$

Підставимо (4.44) у (4.6):

$$A = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}. \quad (4.45)$$

У випадку, коли  $n \neq 1$ , інтегрування дає вираз для роботи при політропному процесі:

$$A = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (4.46)$$

Вираз для визначення роботи при ізотермічному процесі ( $n = 1$ ) був отриманий раніше (див. (4.13)).

У таблиці 4.2 наведені формули для роботи, внутрішньої енергії та вигляд першого закону термодинаміки для різних термодинамічних процесів ідеального газу.

Таблиця 4.2 – Термодинамічні процеси в ідеальному газі

Процес	Перший закон термодинаміки	Робота	Внутрішня енергія
Ізобарний, $p = \text{const}$	$dQ = dA + dU$	$A = p\Delta V$	$\Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$
Ізохорний, $V = \text{const}$	$dQ = dU$	$A = 0$	$\Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$
Ізотермічний, $T = \text{const}$	$dQ = dA$	$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\Delta U = 0$
Адiabатний	$dQ = 0$	$A = -\Delta U$	$\Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$
Політропний	$dQ = dA + dU$	$A = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$	$\Delta U = \frac{m}{M} C_V \Delta T$

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1 На яких законах ґрунтується термодинаміка?
- 2 Термодинамічні системи. Термодинамічні параметри і процеси. Рівняння стану ідеального газу.
- 3 Нульовий закон термодинаміки.
- 4 Внутрішня енергія системи. Внутрішня енергія ідеального газу.
- 5 Робота в термодинамічних процесах.
- 6 Кількість теплоти.
- 7 Перший закон термодинаміки.
- 8 Ізопроееси. Графічне зображення ізопроеесів.
- 9 Застосування першого закону термодинаміки до ізопроеесів.
- 10 Теплоємність. Питома та молярна теплоємності.
- 11 Теплоємність ідеального газу в ізопроеесах.
- 12 Рівняння Маєра.
- 13 Адіабатний процес. Рівняння Пуассона. Графічне зображення адіабатного процесу.
- 14 Політропні процеси. Рівняння політропи. Графічне зображення політропних процесів.
- 15 Робота при політропному процесі.

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

### 5.1 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Природним процесам властиві спрямованість і необоротність. Розбити яйця та зробити омлет нескладно, відтворити ж сирі яйця з готової яєчні – неможливо. Запах із відкритого флакона парфумів наповнює кімнату – однак назад у флакон його не збереш.

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії. Він вимагає від термодинамічного процесу певного енергетичного балансу і не дозволяє визначити, чи є можливим такий процес, чи ні. Напрямок самочинних процесів встановлює другий закон термодинаміки, який є узагальненням великої кількості експериментальних робіт. Другий закон термодинаміки стверджує, що неможливо отримати роботу за рахунок енергії тіл, які перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Одночасно він дає обмеження на напрямок проходження термодинамічних процесів.

Насамперед цей закон має декілька рівноправних формулювань, запропонованих у різні роки фізиками різних поколінь.

***1 Неможливим є процес самочинної передачі теплоти від холодного тіла до теплого (Р. Клаузіус).***

***2 Неможливо здійснити процес, єдиним результатом якого було б перетворення тепла у роботу при сталій температурі (С. Карно).***

Наприклад, неможливо виконати роботу за рахунок охолодження озера, моря чи іншого резервуара при сталій температурі.

***3 У природі є неможливим процес, єдиним наслідком якого була б механічна робота, виконувана за рахунок***

*відведення теплоти від теплового резервуара (Томсон (лорд Кельвін)).*

**4 Неможливо створити вічний двигун другого роду.**

Гіпотетичну теплову машину, в якій міг би відбуватися процес, єдиним наслідком якого було б перетворення в механічну роботу усієї кількості теплоти, отриманої від єдиного теплового резервуара, називають «вічним двигуном другого роду». У земних умовах така машина могла б відбирати теплову енергію у Світового океану та повністю перетворювати її в роботу. Маса води у Світовому океані дорівнює приблизно  $m \approx 10^{21}$  кг, при охолодженні її на один градус вивільнилася б величезна кількість енергії  $W \approx 10^{24}$  Дж, що у сто тисяч разів більша за кількість енергії, яка виробляється на Землі щорічно. Тому «вічний двигун другого роду» був би для людства не менш привабливим, ніж «вічний двигун першого роду», заборонений першим законом термодинаміки.

Перші три формулювання другого закону термодинаміки еквівалентні між собою. У них при обмеженні проходження процесів відзначається, що заборона поширюється тільки на процеси, єдиним наслідком яких був би або перехід тепла «від холодного тіла до теплого» або «механічна робота, виконувана за рахунок відведення теплоти від теплового резервуара». Таким чином, названі процеси не заборонені принципово, а тільки обмежені неможливістю їх проходження без будь-яких змін у навколишньому середовищі і в самій термодинамічній системі.

Існує ще одне формулювання другого закону термодинаміки, пов'язане з уведенням поняття термодинамічної ентропії, про яку буде йти у наступних розділах.



## 5.2 КОЛОВІ ПРОЦЕСИ. ЦИКЛ КАРНО

**Оборотний процес** у термодинаміці – це процес переходу термодинамічної системи з одного стану в інший, який може відбуватися, як у прямому, так і в зворотному напрямку через ті самі проміжні стани. **Оборотний процес** має проходити настільки повільно, щоб його можна було розглядати як безперервний ряд рівноважних станів. Це означає, що такий процес повинен бути повільним порівняно з процесами встановлення термодинамічної рівноваги в даній системі. Такі процеси також називають квазістатичними, або квазірівноважними. Оборотною властивістю квазірівноважного процесу впливає з того, що будь-який проміжний стан є станом термодинамічної рівноваги і не залежить від того, у якому напрямку йде процес (прямому чи оберненому). Таким чином, квазістатичність змін термодинамічних параметрів є достатньою умовою оборотності термодинамічного процесу.

Іншими словами, під час оборотного процесу система може повернутися у вихідний стан так, що в навколишньому середовищі не залишиться ніяких змін.

Усі процеси в природі відбуваються з кінцевою швидкістю і супроводжуються явищами тертя або теплопровідності, тому вони є необоротними. Оборотні процеси – це ідеалізація реальних процесів, які відбуваються так повільно, що необоротними явищами можна знехтувати.

**Циклом, або коловим процесом**, називають сукупність термодинамічних процесів, внаслідок яких система повертається у вихідний стан.

Термодинамічні цикли використовуються в теплових машинах для перетворення теплової енергії (тобто внутрі-

шньої енергії) в механічну роботу, а також для охолодження (при використанні оберненого циклу).

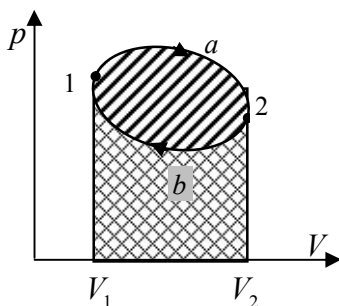


Рисунок 5.1 – Прямий цикл

Колові процеси є основою усіх теплових машин – двигунів внутрішнього згоряння, парових і газових турбін, холодильних машин і т. ін., тому вивчення колових процесів є одним із найважливіших завдань термодинаміки.

**Тепловий двигун** – це пристрій, здатний перетворювати отриману кількість теплоти у механічну роботу. Механічна робота в теплових двигунах виробляється у процесі розширення певної речовини, яка називається **робочим тілом**. Зазвичай як робочі тіла використовують газоподібні речовини (пари бензину, повітря, водяну пару).

**Прямий цикл** – це циклічний процес, в якому розширення робочого тіла здійснюється при більш високій температурі, ніж стискання.

Графік циклу являє собою замкнену лінію. Цикл, зображений на рисунку 5.1, прямий, оскільки він відповідає тепловій машині, яка отримує кількість теплоти від деякого тіла – **нагрівача**, виконує роботу і віддає частину цієї теплоти іншому тілу – **охолоджувачу**.

Довільний рівноважний коловий процес можна розділити на два процеси: розширення газу із стану **1** у стан **2** (крива **1-a-2**) і стиснення газу із стану **2** у стан **1** (крива **2-b-1**) (рис. 5.1). Під час розширення газ виконує додатну роботу, яка вимірюється площею фігури **1-a-2-V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>-1**. При стисненні газу над ним виконується робота зовнішніми силами. Ця робота визначається площею фігури **2-b-1-V<sub>1</sub>-2**.

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

$V_2-2$ . З рисунка видно, що  $A_1 > A_2$ , тому загалом за цикл газ виконує додатну роботу. Вона чисельно дорівнює площі, обмеженій замкненою кривою процесу **1-а-2-б-1**. Розглянутий нами цикл є **прямим**. Прикладом прямого циклу є цикл, який виконується робочим тілом у тепловому двигуні. У випадку, коли цикл, зображений на рис. 5.1, проходить в оберненому напрямку, тобто проти годинникової стрілки, то сумарна робота, виконувана газом за цикл, виявилася б від'ємною і вимірялася б знову площею фігури **1-а-2-б-1**. Такий цикл називається **оберненим**. Прикладом оберненого циклу є цикл, який виконує робоче тіло в холодильній машині. В оберненому циклі робоче тіло передає тепло від холодного тіла до нагрітого за рахунок роботи зовнішніх сил.

У процесі теплообміну з тілами, які мають значний запас внутрішньої енергії, робоче тіло отримує (або віддає) теплову енергію. Ці тіла називаються **тепловими резервуарами**. Для функціонування теплової машини необхідні такі складники: нагрівач, охолоджувач та робоче тіло. При цьому, якщо необхідність у наявності нагрівача та робочого тіла не викликає сумнівів, то охолоджувач як складова частина теплової машини в її конструкції дуже часто відсутня. Охолоджувачем у такому випадку є довколишнє середовище.

Оскільки внутрішня енергія робочого тіла залежить тільки від його термодинамічного стану, то повна зміна внутрішньої енергії робочого тіла внаслідок колового процесу дорівнює нулю:  $\Delta U = 0$ . Таким чином, для будь-якого циклу згідно із першим законом термодинаміки має виконуватися умова

$$\Delta Q = A, \quad (5.1)$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

де  $\Delta Q$  – загальна кількість теплоти, надана тілу в даному циклі;  $A$  – робота, виконувана за цикл робочим тілом.

У прямому циклі, що виконується, робочому тілу надається більше тепла, ніж відбирається:  $\Delta Q > 0$ . Відповідно за цикл виконується додатна робота:  $A = \Delta Q$ . В оберненому циклі  $\Delta Q < 0$  і за цикл зовнішні сили виконують роботу  $A' = -A > 0$ .

**Коефіцієнтом корисної дії (ККД) теплової машини прямого циклу** називають відношення виконаної роботи до кількості теплоти, отриманої робочим тілом від нагрівача:

$$\eta = A / Q. \quad (5.2)$$

**ККД** характеризує економічність циклу теплового двигуна.

Принцип дії теплових машин полягає в такому. Нагрівач передає робочому тілу кількість теплоти  $Q_1$ , чим викликає підвищення його температури. Робоче тіло виконує роботу  $A$  над будь-яким механічним пристроєм, наприклад, обертає турбіну, потім віддає охолоджувачу кількість теплоти  $Q_2$ , повертаючись у початковий стан.

Відзначимо, що наявність охолоджувача та передача йому частини кількості теплоти, отриманої від нагрівача, є обов'язковими, інакше тепла машина не зможе працювати. Дійсно, для отримання механічної роботи необхідна наявність потоку, в даному випадку потоку теплоти. Якщо охолоджувач буде відсутнім, то робоче тіло обов'язково прийде у теплову рівновагу з нагрівачем, і потік теплоти припиниться.

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Тепловий коефіцієнт корисної дії (ККД) циклу будь-якої теплової машини дорівнює відношенню корисної роботи  $A$  до кількості теплоти  $Q_1$ , що передається від нагрівача:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (5.3)$$

Зрозуміло, що ККД будь-якої теплової машини завжди менший за одиницю, оскільки частина теплоти, отриманої від нагрівача, повинна передаватися охолоджувачу.

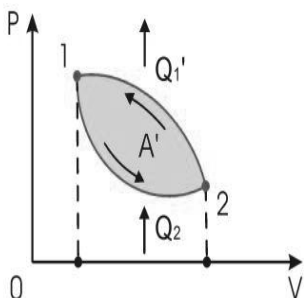


Рисунок 5.2 – Термодинамічний цикл холодильної машини

Термодинамічний цикл, що здійснюється в оберненому напрямку (рис. 5.2), може бути використаний для роботи **холодильної машини**. Такі машини на відміну від теплових двигунів призначені не для отримання роботи з теплоти, а для охолодження різних тіл за рахунок механічної роботи.

У холодильній машині за рахунок виконання зовнішніми тілами роботи  $A'$  над робочим тілом відбуваються відведення теплоти  $Q_2$  від тіла, яке охолоджується, і передача кількості теплоти  $Q_1'$  тепловому резервуару, яким, як правило, є навколишнє середовище.

Коефіцієнт корисної дії, або **холодильний коефіцієнт**, холодильної машини  $\varepsilon_{XM}$  дорівнює відношенню теплоти, відведеної в оберненому циклі від охолоджуваного

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

тіла,  $Q_{\text{від}}$  до витраченої для цього механічної роботи  $A'$ :

$$\varepsilon_{XM} = \frac{Q_{\text{від}}}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}. \quad (5.4)$$

Оскільки залежно від конкретної конструкції холодильної машини кількість теплоти  $Q_2$ , відведеної від охолоджуваного тіла, може бути як більшою за виконану роботу, так і меншою за неї, то ККД холодильної машини на відміну від ККД теплової машини може бути як більшим, так і меншим за одиницю.

Холодильну машину можна використовувати не тільки для охолодження різних тіл, але й для опалення приміщень. Дійсно, навіть звичайний побутовий холодильник під час охолодження продуктів одночасно нагріває повітря в кімнаті. Ідея використання оберненого циклу для отримання теплоти з навколишнього середовища для опалення приміщень покладена в основу принципу дії сучасних **теплових насосів**.

Схема теплового насоса збігається зі схемою холодильної машини. Основна відмінність полягає у тому, що кількість теплоти  $Q_1'$  підводиться до тіла, яке нагрівається, а кількість теплоти  $Q_2$  забирається з менш нагрітого навколишнього середовища. Термодинамічні цикли холодильної машини та теплового насоса збігаються.

ККД теплового насоса  $\eta_{TH}$  визначається як відношення кількості теплоти  $Q_1'$ , отриманої тілом, яке нагрівається, до витраченої для цього механічної роботи:

$$\eta_{TH} = \frac{Q_1'}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}. \quad (5.5)$$

Кількість теплоти  $Q_2$ , що відводиться від навколишнього середовища, завжди більша за нуль, тому ККД теплового насоса відповідно до його визначення завжди більший за одиницю. ККД теплового насоса  $\eta_{TH}$  є величиною, оберненою ККД теплової машини:

$$\eta_{TH} = \frac{Q_1'}{A'} = \frac{-Q_1}{-A} = \frac{1}{\eta}. \quad (5.6)$$

ККД теплового насоса тим більший, чим більша кількість теплоти  $Q_2$  відводиться від навколишнього середовища.

Перевага теплового насоса порівняно з електронагрівачем полягає у тому, що на нагрівання приміщень використовується не тільки перетворена у теплоту електроенергія, але й теплота, відібрана від навколишнього середовища. З цієї причини ефективність теплових насосів може бути набагато більшою, ніж звичайних електронагрівачів, що й визначає їх потенціальні можливості для широкого використання.

Розглянемо оборотний коловий процес, вперше вивчений С. Карно (1824 р.) і тому названий **циклом Карно**. Цикл Карно відіграв значну роль у розвитку термодинаміки і теплотехніки, оскільки дозволив провести аналіз коефіцієнтів корисної дії теплових двигунів. Цей цикл складається з чотирьох оборотних процесів: двох ізотермічних і двох адіабатних. Прямий цикл Карно для ідеального газу

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

зображений на рис. 5.3. Газ, який знаходиться в циліндрі з рухомим поршнем, у процесі ізотермічного розширення  $1 \rightarrow 2$  перебуває у тепловому контакті з нагрівачем, температура якого становить  $T_1$ . У процесі  $2 \rightarrow 3$  газ повністю теплоізолюють і його розширення відбувається адіабатно. На ділянці  $3 \rightarrow 4$  встановлюється тепловий контакт робочого тіла з охолоджувачем, температура якого дорівнює  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ), газ ізотермічно стискається і передає охолоджувачу теплоту  $-Q_2$ . У стані 4 газ знову повністю теплоізолюється і адіабатно стискається до початкового стану 1.

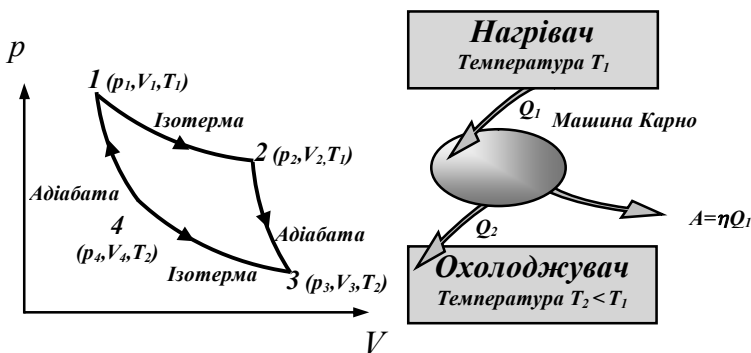


Рисунок 5.2 – Цикл Карно і машина Карно

**Машина Карно** – це ідеальний двигун, який працює за циклом Карно. У машині Карно сили тертя між поршнем і циліндром та теплові втрати дорівнюють нулю. Поршень може вільно переміщуватися між двома **тепловими резервуарами** – із високою температурою та з низькою температурою. (Для зручності уявимо, що гарячий тепловий резервуар нагрівається за допомогою спалювання суміші бензину з повітрям, а холодний – охолоджується во-



## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

дою або повітрям кімнатної температури). У такій тепловій машині відбувається ідеальний чотирифазний цикл:

1 Спочатку циліндр контактує із гарячим резервуаром (нагрівачем), і ідеальний газ розширюється при сталій температурі ( $T_1 = const$ ). На цій фазі газ одержує від гарячого резервуара певну кількість теплоти  $Q_1$ .

2 Потім циліндр оточується ідеальною теплоізоляцією. За рахунок цього кількість тепла, наявна в газі, зберігається, і газ продовжує розширюватися адіабатно, поки його температура не зменшиться до температури холодного теплового резервуара (охолоджувача)  $T_2$ .

3 На третій фазі теплоізоляція знімається, і газ у циліндрі, будучи в контакті з холодним резервуаром (охолоджувачем), стискається ізотермічно ( $T_2 = const$ ), віддаючи при цьому частину тепла холодному резервуару.


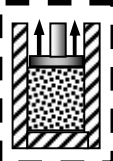

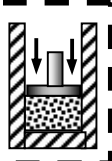
4 Коли стиск досягає певного значення, циліндр знову оточується теплоізоляцією, і газ стискується за рахунок підняття поршня доти, доки його температура не зрівняється з температурою гарячого резервуара (нагрівача)  $T_1$ . Після цього теплоізоляція видаляється, і цикл повторюється знову з першої фази.

Доведемо, що коефіцієнт корисної дії циклу (та машини) Карно  $\eta_K$ , робочим тілом якої є ідеальний газ, залежить тільки від температур нагрівача та охолоджувача. Скористаємося таблицею 5.1 та виконаємо розрахунок параметрів циклу Карно.

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

Таблиця 5.1 – Параметри циклу Карно

Процес	I Ізотермічне розширення	II Адіабатне розширення	III Ізотермічне стиснення	IV Адіабатне стиснення
Хід процесів (робочим тілом є ідеальний газ)	$T_1 = const$  Температура $T_1$	$dQ = 0$  Теплова ізоляція	$T_2 = const$  Джерело тепла Температура $T_2$	$dQ = 0$  Теплова ізоляція
Зміна об'єму	$V_1 \rightarrow V_2$	$V_2 \rightarrow V_3$	$V_3 \rightarrow V_4$	$V_4 \rightarrow V_1$
Зміна температури	$T_1 = const$	$T_1 \rightarrow T_2 < T_1$	$T_2 = const$	$T_2 \rightarrow T_1 < T_2$
Робота, виконувана системою чи над системою	$A_I = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$A_{II} = C_V (T_1 - T_2)$	$A_{III} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$	$A_{IV} = C_V (T_2 - T_1)$
Теплота, отримана системою	$Q_1 = A_I$	$Q_2 = 0$	$Q_3 = A_{III}$	$Q_4 = 0$

**Розрахунок параметрів циклу Карно**

Робота, що виконується машиною Карно, є сумою робіт окремих циклів:

$$A = A_I + A_{II} + A_{III} + A_{IV} =$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

$$\begin{aligned} &= \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C_V (T_1 - T_2) + \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} + \nu C_V (T_2 - T_1) = \\ &= \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \end{aligned}$$

З рівняння адіабатного процесу

$$\begin{aligned} T_1 \cdot V_2^{\gamma-1} &= T_2 \cdot V_3^{\gamma-1}, \\ T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} &= T_2 \cdot V_4^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

Знаходимо, що

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}.$$

Тоді **робота циклу Карно** дорівнює

$$A = \nu R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.7)$$

ККД циклу визначимо після підставлення в (5.3) співвідношення (5.7):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{\nu R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}},$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (5.8)$$

Формула для ККД циклу Карно отримана для випадку, коли робочим тілом є ідеальний газ. Але ця формула є застосовною для будь-яких робочих речовин, які використовуються у циклі Карно, що доводить така теорема.

**Перша теорема Карно.** ККД будь-якої оборотної теплової машини, що працює за циклом Карно, не залежить від природи робочого тіла і будови машини, а є функцією тільки температури нагрівача та охолоджувача.

Розглянемо два теплових двигуни, які працюють між тими самими нагрівачем та охолоджувачем, але з різними робочими речовинами. Обидва двигуни працюють за оборотними циклами Карно. Припустимо, що кожний із теплових двигунів відбирає від нагрівача за цикл ту саму кількість теплоти  $Q_1$ , тобто  $Q_1' = Q_1'' = Q_1$ . Тоді ККД цих двигунів будуть дорівнювати:

$$\eta' = \frac{A'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1}, \quad \eta'' = \frac{A''}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2''}{Q_1}. \quad (5.9)$$

Припустимо, що ККД цих двигунів неоднакові, наприклад,  $\eta' > \eta''$ , тоді з виразів (5.9) випливає, що перший двигун за цикл виконує більшу роботу та віддає охолоджувачу меншу кількість теплоти, тобто  $A' > A''$  і  $Q_2' < Q_2''$ . Оскільки цикли обох двигунів оборотні, то увімкнемо перший двигун у прямому, а другий двигун – в оберненому напрямках.

Тоді робота, що виконується першим двигуном, дорівнює

$$A' = Q_1 - Q_2', \quad (5.10)$$

а робота, яку отримує другий двигун від першого,

$$-A'' = -Q_1 + Q_2'' \quad (5.11)$$

Додамо праві і ліві частини цих рівнянь:

$$A' - A'' = Q_2' - Q_2'' > 0.$$

Таким чином, у результаті спільної роботи двох двигунів отримана позитивна робота, тобто якщо розглядати ці обидві машини як одну, то вона буде являти собою вічний двигун другого роду. Цей висновок суперечить другому закону термодинаміки. Якщо поміняти машини місцями, тобто увімкнути другий двигун у прямому, а перший двигун – в оберненому напрямках, то, повторивши попередні міркування, дійдемо до такого самого протиріччя з другим законом термодинаміки. Залишається єдиний варіант, а саме  $\eta' = \eta''$ . Таким чином, теорему Карно доведено.

**Друга теорема Карно.** ККД необоротного циклу Карно завжди менший за ККД оборотного циклу Карно, який реалізується між тими самими нагрівачем та охолоджувачем. ККД будь-якої реальної теплової машини є меншим за ККД машини Карно.

Розглянемо прямий оборотний цикл Карно. Щоб робоче тіло оборотно отримувало тепло та відбувалося його ізотермічне розширення, його температура  $T_1$  має бути меншою за температуру нагрівача  $T_1'$  на нескінченно малу величину  $dT$ , тобто

$$T_1 = T_1' - dT. \quad (5.12)$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

Для того щоб робоче тіло оборотно віддавало тепло при стиканні, його температура  $T_2$  має бути більшою за температуру охолоджувача  $T_2'$  на нескінченно малу величину  $dT$ , тобто

$$T_2 = T_2' + dT. \quad (5.13)$$

Підставимо вирази (5.12) та (5.13) в (5.3) та нехтуючи нескінченно малими, отримуємо ККД оборотного циклу Карно:

$$\eta_K^{об} = \frac{T_1' - T_2'}{T_1'}. \quad (5.14)$$

Для необоротного циклу Карно різниці між температурами джерел теплоти та робочої речовини мають скінченне значення:

$$T_1 = T_1' - \Delta T_1, \quad (5.15)$$

$$T_2 = T_2' + \Delta T_2. \quad (5.16)$$

Таким чином, ККД необоротного циклу Карно  $\eta_K^{нб}$  дорівнює

$$\eta_K^{нб} = \frac{T_1' - T_2' - (\Delta T_1 + \Delta T_2)}{T_1' - \Delta T_1}. \quad (5.17)$$

Порівнюючи співвідношення (5.14) (5.17), дійдемо до висновку, що

$$\eta_K^{нб} < \eta_K^{об} . \quad (5.18)$$

Нерівність (5.18) отримана з урахуванням тільки зовнішньої необоротності циклу Карно – скінченної різниці температур між робочим тілом та тепловим резервуаром. У реальних циклах наявна внутрішня необоротність циклів, таких як тертя, відсутність механічної рівноваги і т. ін., що призводить до підсилення нерівності (5.18).

**ККД будь-якої реальної теплової машини внаслідок тертя та неминучих теплових втрат є меншим за ККД машини Карно.**

Таким чином, значення теореми Карно полягає у тому, що вона встановлює межу ефективності реальних двигунів та вказує на шляхи підвищення їх ефективності. Підвищити ККД реального теплового двигуна можна зниженням температури охолоджувача (підвищенням температури нагрівача) та наближаючи його роботу до роботи ідеального циклу Карно.

Крім величезних переваг, які надає людству сучасна енергетика, використання реальних теплових двигунів негативно впливає на навколишнє середовище. Так, викиди продуктів згоряння призводять до підсилення парникового забруднення атмосфери і ґрунтів.

### 5.3 ЕНТРОПІЯ

Нерівність (5.18) можна переписати таким чином:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} .$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

Знак рівності у цій формулі відповідає випадку опису оборотної, а знак менше – опису необоротної теплових машин. Цю формулу можна звести до такого вигляду:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0. \quad (5.19)$$

Якщо цей вираз переписати через кількість теплоти, яка підводиться від нагрівача  $Q_1$  та від охолоджувача  $-Q_2$ , то отримаємо частинний випадок нерівності Клаузіуса:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0. \quad (5.20)$$

У випадку, коли робоче тіло контактує з  $N$  кількістю теплових резервуарів, ця нерівність набере вигляду

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_N}{T_N} \geq 0,$$

або

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0. \quad (5.21)$$

Величина  $Q/T$  називається **зведеною кількістю теплоти**, яка чисельно дорівнює кількості теплоти, отриманої системою, при абсолютній температурі  $T$ , поділений на цю температуру.

При переході до нескінченної кількості теплових резервуарів, з якими робоче тіло теплової машини обмінюється кількістю теплоти, додавання у формулі (5.21) можна



5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

замінити інтегруванням за замкненим термодинамічним циклом:

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \geq 0. \quad (5.22)$$

З виразу (5.22) випливає, що сума зведених кількостей теплоти замкнутого циклу для будь-якої термодинамічної системи не може бути більшою за нуль.

Нерівність (5.22) була отримана у 1862 р. Клаузіусом. Можна довести, що елементарна зведена кількість теплоти  $\partial Q/T$  є повним диференціалом деякої функції  $S$ , яка залежить тільки від стану термодинамічної системи, тобто

$$dS = \frac{\partial Q}{T}. \quad (5.23)$$

Величина  $S$  була названа Клаузіусом **термодинамічною ентропією**. **Ентропія** є фундаментальною характеристикою стану термодинамічної системи, вона не залежить від конкретного виду термодинамічного процесу, за допомогою якого система приходить у певний стан.

Інтеграл від (5.23) дорівнює зміні ентропії рівноважних станів 1 і 2:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}. \quad (5.24)$$

**Термодинамічна ентропія**, так, як і потенціальна енергія, визначається з точністю до довільної величини. Це пов'язано з тим, що формула (5.24) не дозволяє визначити абсолютне значення ентропії, а дає тільки різницю ентропії для двох рівноважних станів як сумарну наведену

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

теплоту в оборотному термодинамічному процесі, який переводить систему з одного стану в інший. Абсолютне значення ентропії можна встановити за допомогою третього закону термодинаміки, відповідно до якого  $S = 0$  при  $T = 0$ .

**Термодинамічна ентропія** є адитивною величиною. Це дозволяє поширити результати рівноважної термодинаміки на системи, що перебувають у нерівноважному стані, але які можна представити як такі, що містять певну кількість рівноважних систем.

Тепер можна перейти до більш загального формулювання **другого закону термодинаміки**.

**Ентропія замкнутої системи не може зменшуватися при будь-яких процесах, що в ній відбуваються:**

$$\Delta S \geq 0. \quad (5.25)$$

Ентропія замкнутої системи зростає і досягає максимуму ( $\Delta S = 0$ ), коли система приходить у стан термодинамічної рівноваги. Відзначимо, що коли система не є ізольованою, то в ній можливе зменшення ентропії. Але для таких відкритих систем це локальне зменшення ентропії завжди компенсується зростанням ентропії у навколишньому середовищі, яке переважає її локальне зменшення.

### 5.4 СТАТИСТИЧНЕ ТЛУМАЧЕННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

У попередніх розділах при розгляді другого закону термодинаміки ми використовували термодинамічні методи дослідження і не цікавилися внутрішньою будовою тіл. Але існує зв'язок другого закону термодинаміки з молеку-

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

лярно-кінетичною теорією будови речовини. Цей зв'язок дозволяє встановити фізичний зміст другого закону термодинаміки.

З молекулярно-кінетичної точки зору кожному стану газу (або іншого тіла) відповідають певні мікростани молекул. Кількість мікростанів, за допомогою яких може бути реалізованим даний макростан системи, називається **статистичною вагою** (термодинамічною вірогідністю)  $\Omega$ . Статистична вага може мати величезні значення. Наприклад, для одного моля азоту при атмосферному тиску та кімнатній температурі це число становить  $\Omega = 10^{6,5 \cdot 10^{24}}$ .

Больцман встановив зв'язок між ентропією системи і статистичною вагою (**формула Больцмана для ентропії**):

$$S = k \ln \Omega, \quad (5.26)$$

де  $k$  – стала Больцмана.

Ця формула отримана в припущенні, що внутрішня енергія, кількість частинок та об'єм термодинамічної системи не змінюються.

Формула Больцмана пов'язує мікроскопічні властивості термодинамічної системи  $\Omega$  з однією з її макроскопічних властивостей – ентропією  $S$ . Оскільки статистична вага може бути тільки натуральним числом (1,2,3,...), то ентропія має бути невід'ємною, виходячи з властивостей логарифма.

Стан, який здійснюється за допомогою невеликої кількості способів, називають **упорядкованим і не випадковим**. Стан, який здійснюється багатьма способами, є **хаотичним і випадковим**. Таким чином, **ентропія термодинамічної системи є мірою хаосу у системі**. Чим більшою є ентропія системи, тим менше в ній упорядкованості. Ця обставина пояснює зміст другого закону термодинаміки.

Таким чином, **другий закон термодинаміки є статистичним законом**. Він виражає необхідні закономірності хаотичного руху великої кількості частинок, що входять до складу замкнутої системи. Усі процеси у природі проходять із менш ймовірного стану у стан із більшою ймовірністю.

Другий закон термодинаміки є фундаментальним законом природи. Його глобальним наслідком є необоротність часу.

### **5.5 МЕЖІ ЗАСТОСУВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ**

Клаузіус поширив принцип зростання ентропії в замкнутій системі на увесь Всесвіт та прийшов до висновку про неминучу «теплову смерть Всесвіту», тобто вирівнювання температур усіх тіл у Всесвіті та припинення усіх форм руху, крім хаотичного теплового руху. Стан «теплової смерті» має бути рівноважним із максимумом ентропії.

По-перше, будь-яка довільно велика частина Всесвіту не є сама по собі замкненою, і її наближення до стану теплової рівноваги не є абсолютним.

По-друге, наразі доведено, що внаслідок існування гравітаційних сил однорідний ізотропний розподіл речовини у Всесвіті не відповідає максимуму ентропії, оскільки не є найбільш ймовірним. Справа у тому, що наш Всесвіт нестационарний – він розширюється. При цьому однорідна речовина розпадається під дією сил тяжіння, утворюючи скупчення галактик, галактики, зірки і т. ін. Ці процеси супроводжуються зростанням ентропії, тобто узгоджуються із другим законом термодинаміки.

### 5.6 ЗМІНА ЕНТРОПІЇ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ ПРИ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Знайдемо зміну ентропії ідеального газу при різних термодинамічних процесах. Кількість теплоти візьмемо з першого закону термодинаміки:

$$\partial Q = dU + \partial A,$$

тоді

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{m}{M} C_v \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T}. \quad (5.27)$$

Візьмемо до уваги, що з виразу (4.4) для внутрішньої енергії

$$dU = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT,$$

а елементарна робота (4.5) дорівнює

$$\partial A = pdV.$$

Інтегрування виразу (5.27) дозволяє отримати формули, для визначення зміни ентропії ідеального газу в різних термодинамічних процесах (таблиця 5.3).

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

Таблиця 5.3 – Зміна ентропії в різних термодинамічних процесах для ідеального газу

Процес	Перший закон термодинаміки	Зміна ентропії
$p = const$ , Ізобарний процес	$\partial Q = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT + \frac{m}{M} R dT =$ $= \frac{i+2}{2} \frac{m}{M} R dT = C_p \frac{m}{M} dT$	$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{m}{M} \frac{dT}{T} =$ $= C_p \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}$
$V = const$ , Ізохорний процес	$\partial Q = dU = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT =$ $= C_v \frac{m}{M} dT$	$\Delta S = C_v \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} =$ $= C_v \frac{m}{M} \ln \frac{T_2}{T_1}$
$T = const$ , Ізотермічний процес	$\partial Q = dA = p dV =$ $= \frac{m}{M} R T \frac{dV}{V}$	$\Delta S = \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$ $= \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$
$dQ = 0$ , Адіабатний процес	$\partial Q = 0$	$\Delta S = 0$ – ізоентропійний процес

### 5.7 ТЕРМОДИНАМІЧНА ДІАГРАМА $T-S$ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ

При вивченні термодинамічних процесів широко використовують  $T-S$  - діаграму. На діаграмі  $T-S$  (рис. 5.4 *a*) елементарна теплота  $dQ$  зображується заштрихованою площею. Кількість теплоти  $Q_{1 \rightarrow 2}$ , надана системі у процесі  $1 \rightarrow 2$ , дорівнює площі фігури  $12S_2S_1$ .

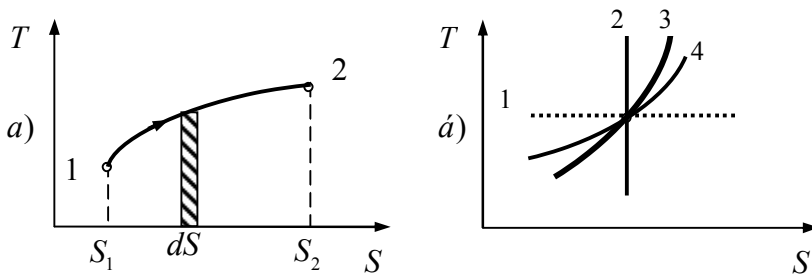


Рисунок 5.4 – Термодинамічні діаграми  $T-S$  :  
*a*) заштрихована площа дорівнює елементарній теплоті;  
*а*) ізопроцеси на  $T-S$  - діаграмі: 1 – ізотермічний;  
 2 – адіабатний; 3 – ізохорний; 4 – ізобарний

$$Q_{DE} = \int_1^2 dQ = \int_{S_1}^{S_2} T dS. \quad (5.28)$$

У випадку ізотермічного процесу ця формула спрощується :

$$Q = T(S_2 - S_1). \quad (5.29)$$

5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ.  
ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

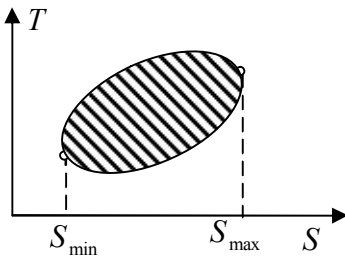


Рисунок 5.5 –  $T-S$  - діаграма довільного термодинамічного циклу

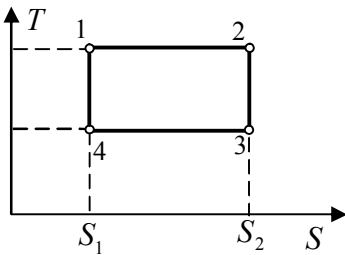


Рисунок 5.6 –  $T-S$  - діаграма циклу Карно

На рис. 5.5 на  $T-S$  - діаграмі зображено довільний оборотний прямий цикл. Площа циклу чисельно дорівнює кількості теплоти, отриманої тілом за цикл.  $Q > 0$ , якщо цикл виконується за годинниковою стрілкою, і  $Q < 0$ , якщо цикл виконується проти годинникової стрілки. На рис. 5.6 зображений цикл Карно. Площа прямокутника  $S_1-1-2-S_2$  чисельно дорівнює  $Q_1$ , а площа прямокутника  $S_1-4-3-S_2$  -  $Q_2$ . На ділянці 1-2 робоче тіло отримує від нагрівача кількість теплоти

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1). \quad (5.30)$$

На ділянці 3-4 тіло віддає охолоджувачу з температурою  $T_2$  кількість теплоти

$$Q_2 = -T_2(S_1 - S_2). \quad (5.31)$$

Тоді ККД циклу Карно дорівнює

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (5.32)$$



### 5.8 ЕНТРОПІЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Отримаємо вираз для ентропії ідеального газу. Підставимо  $dQ = TdS$  у формулу першого закону термодинаміки:

$$TdS = dU + pdV, \quad (5.33)$$

звідки

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (5.34)$$

Запишемо співвідношення (5.33) для одного моля ідеального газу, враховуючи, що  $U_M = C_V \cdot T$ , а  $\frac{p}{T} = \frac{R}{V_M}$ .

$$dS_M = \frac{dU_M + pdV_M}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV_M}{V_M}. \quad (5.35)$$

Інтегрування останнього виразу дає співвідношення для **ентропії одного моля ідеального газу**:

$$S_M = C_V \ln T + R \ln V_M + S_0, \quad (5.36)$$

де  $S_0$  – стала інтегрування. Оскільки ентропія є адитивною величиною, то **ентропія  $m$  маси газу** дорівнює

$$S = \nu \cdot S_M = \frac{m}{M} S_M. \quad (5.37)$$

### 5.9 ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Нернст (1906 р.) на основі аналізу теплоємності речовин при температурах, близьких до абсолютного нуля, дійшов висновку, що теплоємність усіх кристалічних речовин при абсолютному нулі дорівнює нулю. Це дозволило сформулювати третій закон термодинаміки.

**Третій закон термодинаміки (теорема Нернста):** при прямуванні температури будь-якої рівноважної термодинамічної системи до нуля її ентропія прямує до певної універсальної сталої величини, яка не залежить від будь-яких термодинамічних параметрів системи і може бути прийнятою як такою, що дорівнює нулю:  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ .

Таким чином, третій закон термодинаміки можна використати для точного визначення ентропії.

Теорема Нернста є застосовною тільки для систем, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги.

Термодинамічному стану системи при абсолютному нулі відповідає мінімальний хаос (статистична вага  $\Omega = 1$ ).

З третього закону термодинаміки безпосередньо випливає недосяжність температури, що дорівнює абсолютному нулю, тобто абсолютного нуля не можна досягнути за допомогою ніякого кінцевого термодинамічного процесу, пов'язаного зі зміною ентропії, до нього можна лише асимптотично наблизитися.

Дійсно, охолодження системи здійснюється повторенням послідовно процесів адіабатного розширення (для зниження температури) та ізотермічного стискання (для зменшення ентропії). Але при  $T > 0$  ентропія  $S$  перестав змінюватися і набуває певного постійного значення (взятого за нуль!). Тому за кінцеве число циклів стан із  $S = 0$  недосяжний, отже, недосяжним є і абсолютний нуль темпе-

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

ратури: до абсолютного нуля температури можна лише асимптотично наблизитися.

Якийсь час виникали сумніви у правильності третього закону термодинаміки, але пізніше було з'ясовано, що всі гадані протиріччя (ненульове значення ентропії у ряду речовин при  $T \approx 0$ ) пов'язані з метастабільними станами речовини, які не можна вважати термодинамічно рівноважними.

Іншим наслідком третього закону термодинаміки є неможливість використання рівняння Менделєєва – Клапейрона для опису ідеального газу при температурах, близьких до абсолютного нуля (при  $T \rightarrow 0$  ентропія класичного ідеального газу прямує до нуля).

### 5.10 АБСОЛЮТНИЙ НУЛЬ І ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Визначення **абсолютного нуля** є досить простим. Дійсно, до появи квантової механіки визначення абсолютного нуля було простим. Молекулярно-кінетична теорія виявила статистичний зв'язок між рухами атомів і молекул і температурою. Природу температури стало можливим уявити наочно: чим швидше рухаються молекули, тим вищою є температура, і навпаки. Міркуючи таким чином неважко дійти висновку, що є нижня межа температури, після досягнення якої атоми і молекули припиняють рух остаточно. Значення абсолютного нуля виявилось таким, що дорівнює  $-273,15^\circ\text{C}$ .

У рамках квантової механіки значення абсолютного нуля не змінилося, однак істотно змінилося наше розуміння того, як поведуться атоми при такій температурі. Якби атоми просто зупинилися, то ми у такому випадку могли б одночасно виміряти їх швидкість і місце розташування з

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

абсолютною точністю, а це є порушенням принципу невідзначеності Гейзенберга. Тому навіть при абсолютному нулі атом має уявлятися нам злегка розпливчастим, якщо використовувати хвильове подання про нього, або злегка коливним, якщо використовувати корпускулярну концепцію. Тому потрібно говорити, що при абсолютному нулі атом не припиняє будь-якого руху, а лише приходить у такий коливний стан, при якому він більше не може віддавати енергію назовні (така залишкова енергія атома називається **нульовою енергією**). Кінцевий же підсумок, із макроскопічної точки зору, залишається незмінним: є мінімальне значення можливої температури речовини, і воно дорівнює тому самому значенню –  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .

Насправді існування нульової енергії добре ілюструє досить цікавий момент у квантовій теорії. При прагненні температури до абсолютного нуля хвильова природа матерії стає усе очевиднішою і важливішою, а квантово-механічні ефекти починають переважати над ефектами класичної механіки, при яких атом поводить себе подібно до більярдних куль.

Так вийшло, що  $T \approx -273^{\circ}\text{C}$  – єдина температура, що фігурує у фундаментальних фізичних законах. Вона застосовується при визначенні температурної **шкали Кельвіна**, яка в основному використовується в точних науках. За нуль у ній береться абсолютний нуль, а одинична поділка шкали дорівнює  $1^{\circ}$  за звичною шкалою Цельсія. Таким чином, за шкалою Кельвіна абсолютний нуль дорівнює  $0\text{ K}$ , точка замерзання води –  $273,15\text{ K}$ , а кімнатна температура становить близько  $300\text{ K}$ .

Третій закон термодинаміки просто констатує, що абсолютний нуль є недосяжним – і в цьому він подібний до швидкості світла: матеріальне тіло може як завгодно близько підійти до нього, але досягти – ніколи не зможе.

## 5 ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ЕНТРОПІЯ. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

---

Справа у тому, що чим ближче система підходить до абсолютного нуля температури, тим більшу роботу потрібно витратити на її подальше охолодження. Насправді, у лабораторних умовах ученим вдалося одержати температури, гранично близькі до нульової.

Існує значна кількість способів зниження температури матеріального тіла. Можна випаровувати рідину з його поверхні і вона буде віднімати теплоту у тіла. Можна різко розширювати газ, що перебував під високим тиском. Подібними методами вчені доводять температуру до рівня декількох градусів вище абсолютного нуля. Однак, щоб одержати по-справжньому наднизькі температури, доводиться надовго підвішувати незначну кількість атомів речовини у сильних електростатичних і магнітних полях. Після цього підвішені атоми обробляються лазерним променем певної довжини хвилі, який спочатку змушує атоми випустити залишки енергії збуджених електронів у вигляді світлових квантів, а потім розганяти атоми нарізно, «розприскати» їх із аерозольного балончика. Саме так сьогодні отримують температури порядку декількох нанокельвінів ( $1\text{нК} = 10^{-9}\text{ К}$ ). Однак як би далеко не поширився розвиток техніки, третій закон термодинаміки стверджує, що ми не тільки не перетнемо бар'єр абсолютного нуля, але навіть ніколи не досягнемо його.

Один фізик із гарним почуттям гумору дав власні формулювання трьох законів термодинаміки:

**Перший закон термодинаміки:** Вам не виграти.

**Другий закон термодинаміки:** Вам не зіграти внічию.

**Третій закон термодинаміки:** Вам навіть зіграти не дадуть.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1 Наведіть та поясніть декілька формулювань другого закону термодинаміки.
- 2 Принцип Карно та його роль у розвитку інженерної техніки.
- 3 Оборотні та необоротні термодинамічні процеси.
- 4 Дайте визначення та наведіть приклади колових процесів.
- 5 Прямий цикл. Коефіцієнт корисної дії (ККД) теплової машини.
- 6 Машина і цикл Карно. Коефіцієнт корисної дії циклу Карно.
- 7 Розрахунок параметрів циклу Карно.
- 8 Перша і друга теореми Карно.
- 9 Оборнений цикл. Холодильний коефіцієнт.
- 10 Теплові насоси. Перспективи використання теплових насосів.
- 11 Зведена теплота і ентропія.
- 12 Формулювання другого закону термодинаміки через ентропію.
- 13 Статистичний зміст другого закону термодинаміки.
- 14 Ентропія ідеального газу.
- 15 Формула Больцмана для ентропії.
- 16 Межі застосування другого закону термодинаміки.
- 17 Зміна ентропії в термодинамічних процесах.
- 18 Термодинамічна діаграма  $T - S$  та її застосування.
- 19 Теорема Нернста.
- 20 Абсолютний нуль.

## 6 ВЛАСТИВОСТІ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

## 6.1 МОЛЕКУЛЯРНІ СИЛИ

Між молекулами речовини завжди існують сили взаємодії. При віддаленні молекул сили молекулярної взаємодії є силами притягання  $F_{np}$ , при наближенні на відстані порядку лінійних розмірів молекул – це сили відштовхування  $F_{від}$ . Як показують розрахунки, сили молекулярної взаємодії проявляються тільки у тому випадку, коли відстані між молекулами порядку ефективних розмірів самих

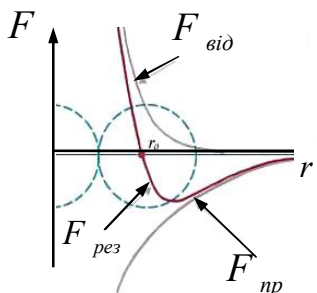


Рисунок 6.1 – Залежності сил взаємодії від відстані між молекулами

молекул, причому зі збільшенням відстані вони швидко зменшуються. Саме цей факт є поясненням того, чому при аналізі явищ у газах можна знехтувати силами міжмолекулярної взаємодії. Адже середні відстані між молекулами газу за нормальних умов приблизно вдесятеро більші за відстані в твердих тілах і рідинах.

Наближений характер залежностей сил молекулярної взаємодії (сил відштовхування, притягання та результуючої сили  $F$ ) від відстані між молекулами наведений на рис. 6.1. З рисунка видно, що на малих відстанях переважають сили відштовхування. Зі збільшенням відстані сили притягання та відштовхування зменшуються, причому останні зменшуються швидше. При деякому значенні відстані між молекулами  $r_0$  сили притягання та відштовхування урівноважують одна одну, і результуюча сила взає-

модії обертається в нуль  $F_{рез}(r_0) = 0$ . Ця відстань відповідає положенню рівноваги, в якому можуть перебувати молекули у відсутність теплового руху. Відстань  $r_0 = d$  іноді називають подвоєним радіусом молекули: якби молекули були твердими кульками, то при цій відстані вони дотикалися б, а при подальшому стисненні – деформувалися і почали б відштовхуватися.

Сили міжмолекулярної взаємодії мають електричну природу.

При невеликій зміні взаємної відстані між молекулами від величини  $r$  до  $r + \Delta r$  сили взаємодії виконують роботу

$$A = F \Delta r. \quad (6.1)$$

Таким чином, їх потенціальна енергія зміниться на

$$\Delta W_{II} = -A = -F \Delta r. \quad (6.2)$$

Виберемо початок відліку для значень енергії взаємодії при  $r \rightarrow \infty$ , коли молекули віддалені настільки, що їх взаємодією можна знехтувати. Таким чином, при  $r \rightarrow \infty$  потенціальна енергія дорівнює нулю:

$$W_{II}(\infty) = 0. \quad (6.3)$$



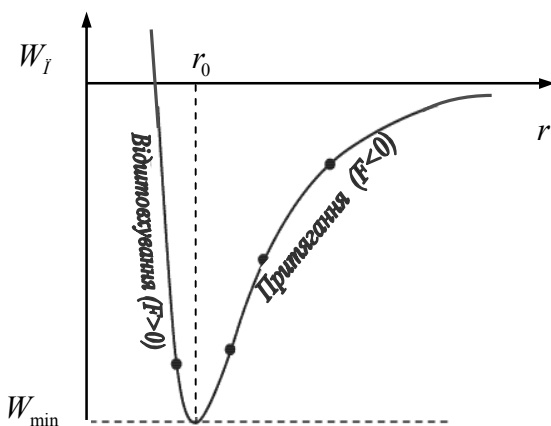


Рисунок 6.2 – Залежність потенціальної енергії молекулярної взаємодії від відстані між молекулами

При поступовому зменшенні відстані між молекулами сили притягання збільшуються. Ці сили виконують додатну роботу ( $F\Delta r > 0$ ), потенціальна енергія згідно з (6.1) поступово зменшується, тобто стає від'ємною і при  $r = r_0$  набирає мінімального значення (рис. 6.2). При переході через положення рівноваги  $r_0$  та подальшому наблизненні молекул сили відштовхування збільшуються, виконувана проти цих сил робота буде від'ємною ( $F\Delta r < 0$ ), і потенціальна енергія взаємодії почне різко збільшуватися.

Як видно з рис. 6.2, крива потенціальної енергії має вигляд «потенціальної ями». Найбільшу глибину ця потенціальна яма має у положенні рівноваги  $r = r_0$ :

$$F = 0 \quad \text{і} \quad W = W_{\min} < 0, \quad (6.4)$$

де  $W_{\min}$  – це мінімальна енергія взаємодії між молекулами, яку б вони мали, якби містилися одна від одної на відстані  $r_0$  та не рухались. Аналіз цієї кривої дозволяє пояснити ряд властивостей твердих тіл та рідин, наприклад, їх теплове розширення.

## 6.2 ІЗОТЕРМИ РЕАЛЬНОГО ГАЗУ

При атмосферному тиску і нулі градусів за Цельсієм у одному кубічному метрі повітря міститься приблизно  $2,7 \cdot 10^{25}$  молекул. Припустимо, що вони рівномірно розподілені у просторі, тоді вздовж ребра куба довжиною  $1 \text{ м}$  міститься  $\sqrt[3]{27 \cdot 10^{24}} = 3 \cdot 10^8$  молекул. Таким чином, середня відстань між молекулами повітря становить  $\frac{1 \text{ м}}{3 \cdot 10^8} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , що у десятки разів більше за діаметр самих молекул ( $d \approx (2-3) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ). На таких відстанях взаємодія між молекулами практично відсутня.

Таким чином, при тисках порядку  $1 \text{ атм}$  і нижчих та при температурах порядку кімнатних і вищих взаємодією молекул повітря можна практично знехтувати і вважати його ідеальним газом. Тому рівняння стану ідеального газу добре описує реальні гази при малих тисках та при високих температурах.

У сучасній техніці поширене використання високих тисків. Чисті гази зберігаються у балонах під тиском  $150-200 \text{ атм}$ . У прямоочних парових котлах використовують пару з тисками приблизно  $200 \text{ атм}$ . При пострілі у стволі гармати розвиваються тиски у кілька тисяч атмосфер. У дослідних лабораторіях вивчаються властивості речовин при тисках десятки і тисячі атмосфер. Нарешті,

під час вибухів атомних та водневих бомб розвиваються тиски, що сягають мільярдів атмосфер. Зрозуміло, що у наведених випадках реальний газ не можна розглядати як ідеальний.

З іншого боку, у сучасній техніці широко застосовуються процеси скраплення газів та отримання низьких температур. При зниженні температури або підвищенні тиску спостерігаються відхилення від законів ідеального газу. Коли температура і тиск досягають певних значень, то відбувається конденсація газу, тобто газ перетворюється у рідину. Це явище ніяк не впливає із рівняння стану ідеального газу.

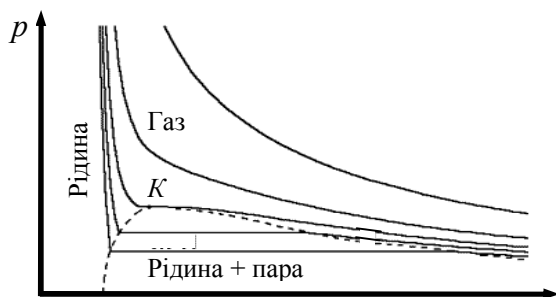


Рисунок 6.4 – Ізотерми реального газу  $V$

Англійський фізик Т. Ендрюс (1866 р.) експериментально дослідив залежність молярного об'єму вуглекислого газу від тиску при ізотермічному стисканні (рис. 6.4). Він виявив, що при температурах, менших  $T_K = 340\text{ K}$ , на кожній ізотермі є горизонтальна ділянка, вздовж якої при зменшенні об'єму зміни тиску не відбувається. Ця горизонтальна ділянка відповідає процесу конденсації газу в рідину. При цьому частина об'єму посудини зайнята рідиною, а

інша частина – парю, що перебуває у термодинамічній рівновазі з рідиною. Така пара називається **насиченою**. Тиск насиченої пари залишається сталим впродовж процесу конденсації. Різке підвищення тиску при подальшому зменшенні об'єму (точка *c* на рис. 6.5) пов'язане уже із стискуванням рідини.

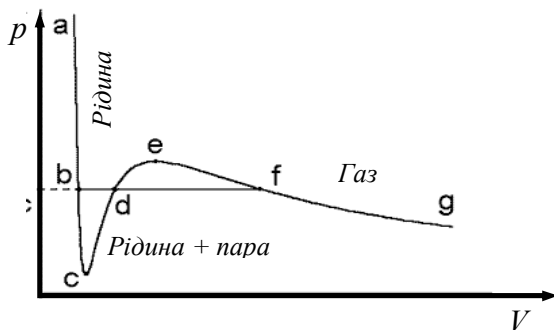


Рисунок 6.5 – Ізотерма ван-дер-ваальсівського газу

На рисунку 6.4 зображено кілька ізотерм для різних температур. Видно, що довжина горизонтальної ділянки ізотерми (ділянка *bdf* на рис. 6.5), тобто інтервал значень об'єму, в якому рідина і пара можуть перебувати в рівновазі, зменшується із збільшенням температури і при певній температурі стає такою, що дорівнює нулю. Тут ізотерма має точку перегину (точка *K* на рис. 6.4). Ця ізотерма називається **критичною**, а температура, якій вона відповідає, називається **критичною температурою**  $T_K$ . Об'єм  $V_K$  і тиск  $p_K$  точки перегину називають критичним об'ємом і критичним тиском. Стан речовини при критичних темпе-

ратурі, об'ємі і тиску називається **критичним станом речовини**.

Ізотерми, які відповідають значенням  $T > T_K$ , мають вигляд кривих, які монотонно спадають без перегинів. При таких температурах ці криві збігаються з відповідними ізотермами ідеального газу. Існування рідини при температурах  $T > T_K$  неможливе ні при яких тисках.

### 6.3 РІВНЯННЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

При значних тисках і низьких температурах поведінка газів не підпорядковується рівнянню стану ідеального газу.

Одне з перших рівнянь стану реального газу було отримано Ван-дер-Ваальсом у 1873 р. шляхом уведення в рівняння стану ідеального газу поправок, які враховують «неідеальність» реального газу. Ці поправки визначаються експериментально для кожного газу. Реальні гази описуються рівнянням Ван-дер-Ваальса лише наближено. Існує більше ста видів рівнянь стану для визначення термодинамічних властивостей реальних газів.

Рівняння Ван-дер-Ваальса є зручним для розгляду, оскільки дозволяє зрозуміти вплив міжмолекулярної взаємодії та власного об'єму молекул на співвідношення між термодинамічними параметрами  $p$ ,  $V$  і  $T$ .

Внаслідок притягання між молекулами газ стискається немов більшим тиском, ніж тиск  $p$ , з яким газ тисне на стінки посудини, в якій він знаходиться. Внаслідок того факту, що молекули мають кінцевий об'єм, простір, доступний для руху молекул, виявляється меншим за об'єм посудини  $V_M$ .

Для одного моля газу рівняння Ван-дер-Ваальса має вигляд

$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) \cdot (V_M - b) = R \cdot T, \quad (6.5)$$

де  $a$  і  $b$  – константи, які мають різні значення для різних газів і визначаються дослідним шляхом;  $V_M$  – **молярний об'єм**.

Поправка

$$p' = \frac{a}{V_M^2} \quad (6.6)$$

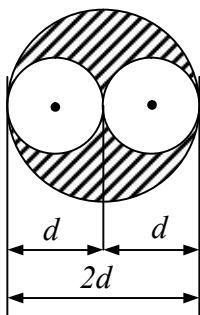


Рисунок 6. 6 – До пояснення введення поправки на власний об'єм молекул

Молярний об'єм дорівнює

$$V_M = \frac{V}{\nu}. \quad (6.7)$$

$V_M - b$  називають **кінетичним об'ємом**, це об'єм, доступний для переміщення молекул.

характеризує доданок до зовнішнього тиску, обумовлений взаємним притяганням молекул. Помітна взаємодія молекул здійснюється у межах невеликих відстаней, які називають **радіусом молекулярної дії**.

Поправка  $b$  характеризує ту частину об'єму, яка не доступна для руху молекул. Вона дорівнює кільком сумарним об'ємам молекул, які містяться в молі газу.

Пов'яжемо **поправку**  $b$  із власним об'ємом молекул газу. На рисунку 6.6 заштрихована область відповідає об'єму, недосяжному для стикання молекул  $V_{нед}$ , він у 4 рази більший за об'єм молекули,  $d$  – діаметр молекули. Для кількості молекул, які містяться у одному молі газу  $N_A$ , відношення об'єму недосяжності до власного об'єму молекул становить

$$\frac{V_{нед}}{V_{мол}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi(2d)^3 \cdot 6}{6\pi d^3} = 4 \cdot N_A, \quad (6.8)$$

де  $N_A$  – число Авогадро.

Таким чином, поправка  $b$  дорівнює

$$b = 4V_{мол} \cdot N_A. \quad (6.9)$$

**Поправка до тиску**  $p'$  враховує взаємодію молекул між собою. Молекули реального газу завдяки взаємодії немов самі себе стискають.

Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді

$$p = \frac{RT}{V_M - b} - p'. \quad (6.10)$$

Видно, що тиск на стінки у випадку реального газу менший, ніж для ідеального. Кількість ударів об стінку пропорційна концентрації молекул  $n$  у посудині. Під час стикання однієї молекули на неї діє притягання усіх інших молекул, послаблюючи удар.

Ми записали рівняння Ван-дер-Ваальса (6.5) для одного моля газу. Щоб отримати рівняння для довільної кількості газу маси  $m$ , потрібно врахувати, що об'єм  $v$  мо-

лей газу за тих самих умов у  $\nu$  разів більший за об'єм одного моля  $V = \nu V_M$ :

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \cdot \left( \frac{V}{\nu} - b \right) = R \cdot T. \quad (6.11)$$

Введемо позначення:

$$a' = \nu^2 a, \quad b' = \nu b$$

і прийдемо до **рівняння Ван-дер-Ваальса** для  $\nu$  молей газу:

$$\left( p + \frac{a'}{V^2} \right) \cdot (V - b') = \nu R \cdot T. \quad (6.12)$$

Уявний газ, який точно підпорядковується рівнянню Ван-дер-Ваальса, називають **ван-дер-ваальсівським**. Під час практичних розрахунків рівняння (6.5) майже не використовується, але має принципове значення, оскільки:

1) рівняння отримане на основі модельних уявлень про властивості реальних газів і рідин;

2) на основі цього рівняння побудовано багато інших рівнянь стану;

3) за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса вперше вдалось описати явище переходу газу в рідину і проаналізувати критичний стан речовини.

На рисунку 6.7 зображені ізотерми Ван-дер-Ваальса для різних температур. Вони мають багато спільного з ізотермами реального газу (рис. 6.4). В обох випадках є точка перегину  $K$ , яка називається критичною точкою. При  $T > T_K$  ізотерми мають подібний вигляд. Але при  $T < T_K$



вони відрізняються. На тій ділянці, де ізотерми реального газу мають горизонтальний відрізок (ділянка  $df$  на рис. 6.5), ізотерми Ван-дер-Ваальса мають подвійний перегин ("горби" і "западини"). Причина такої різниці полягає у тому, що горизонтальні ділянки ізотерм в області рідина – пара не відповідають гомогенному стану речовини, оскільки в цій області він поділяється на рідку та пароподібну фази.

Рівняння Ван-дер-Ваальса є дуже наближеним, але його можна використовувати як рівняння стану для великої кількості газів у відносно невеликих інтервалах температур. З часу створення рівняння Ван-дер-Ваальса була виконана велика робота з метою удосконалення даного рівняння або створення іншого. Наразі є ряд рівнянь стану реального газу, отриманих як теоретично, так і виходячи з експериментальних даних. Деякі з цих рівнянь є достатньо

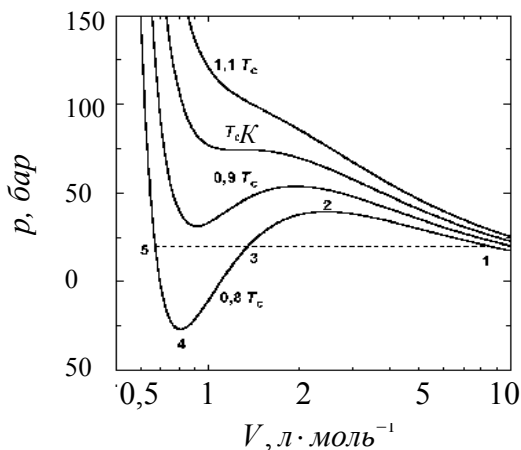


Рисунок 6.7 – Ізотерми Ван-дер-Ваальса для  $CO_2$

точними лише у вузькій області значень температури та тисків, інші можна застосовувати для опису як газоподібного, так і рідкого стану речовини.

Але в сучасній термодинаміці не існує універсального рівняння стану реального газу.

## 6.4 КРИТИЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

**Критичним** називається стан двох фаз, які співіснують у рівновазі. При досягненні критичного стану фази стають тотожними за своїми властивостями. Критичний стан характеризується критичними значеннями температури, тиску, густини. У критичному стані системи рідина – пара зникають границя поділу фаз та поверхневий натяг.

**Критична температура** – це така температура, при якій зникає різниця між рідким і газоподібним станом. Для гелію  $T_K \cong -269^{\circ}C = -4K$ , для води  $T_K \cong 374^{\circ}C = 647K$ ,  $p_K = 218 \text{ атм}$ .

Виведемо вирази для визначення критичних параметрів газу з рівняння Ван-дер-Ваальса. Запишемо його у вигляді

$$p = RT(V_M - b)^{-1} - aV_M^{-2}. \quad (6.13)$$

Візьмемо похідну за об'ємом від (6.13) та прирівняємо її до нуля (умова екстремуму):

$$\frac{dp}{dV} = -RT(V_M - b)^{-2} + 2aV_M^{-3} = 0,$$

або

$$RT(V_M - b)^{-2} = 2aV_M^{-3}. \quad (6.14)$$

Візьмемо другу похідну за об'ємом від (6.13) і теж прирівняємо її до нуля (умова перегину – критичний стан речовини  $V_M = V_K$ ):

$$\frac{d^2 p}{dV^2} = 2RT(V_K - b)^{-3} - 6aV_K^{-4} = 0,$$

або

$$2RT(V_K - b)^{-3} = 6aV_K^{-4}. \quad (6.15)$$

Розділимо рівняння (6.14) на (6.15):

$$\frac{RT(V_K - b)^{-2}}{2RT(V_K - b)^{-3}} = \frac{2aV_K^{-3}}{6aV_K^{-4}}.$$

Виконаємо скорочення та нескладні перетворення:

$$\frac{(V_K - b)}{2} = \frac{V_K}{3} \Rightarrow 3V_K - 3b = 2V_K.$$

Таким чином, ми отримали вираз для критичного об'єму  $V_K$ :

$$V_K = 3b. \quad (6.16)$$

Підставимо співвідношення (6.16) у (6.15) та виконаємо перетворення:

$$\frac{2RT}{(V_K - b)^3} = \frac{6a}{V_K^4} \Rightarrow \frac{2RT}{(3b - b)^3} = \frac{6a}{(3b)^4} \Rightarrow \frac{RT}{8b^3} = \frac{a}{27b^4}.$$

Тоді вираз для критичної температури  $T_K$  набере вигляду

$$T_K = \frac{8a}{27bR}. \quad (6.17)$$

Підставимо значення  $V_K$  та  $T_K$  в (6.13) та знайдемо критичний тиск  $p_K$ :

$$p_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (6.18)$$

Критичні параметри для різних речовин – різні. У таблиці А.8 наведені значення критичних параметрів для деяких речовин.

Зауважимо, що в околі критичного стану спостерігається цікаве явище – **опалесценція**. Воно спричиняється тим, що речовина в околі критичного стану стає мутною через значне розсіювання світла у неоднорідному середовищі.

Назва «опалесценція» відбиває подібність цього явища до розсіювання світла мінералом опалом.

Вивчення критичного стану має важливе практичне значення, оскільки значна кількість технологічних процесів відбувається в околі критичного стану. Для проектування та експлуатації таких виробництв необхідні відповідні знання такого стану. Крім того, поняття критичного стану є дуже важливим для здійснення скраплення газів. Виявляється, що жоден газ ні при яких тисках не може бути переведеним у рідкий стан, якщо його температура більша за критичну.

### 6.5 ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСІВСЬКОГО ГАЗУ

Внутрішня енергія газу, для якого виконується рівняння Ван-дер-Ваальса, дорівнює

$$U = W_K + W_{II}, \quad (6.19)$$

де  $W_K$  і  $W_{II}$  – сума середніх кінетичних та потенціальних енергій молекул газу відповідно.

Знайдемо потенціальну енергію взаємодії молекул.

Власний тиск, обумовлений притяганням молекул, визначається співвідношенням (6.6).

Тоді робота проти сил взаємодії

$$\partial A = p' dV.$$

**Потенціальну енергію** визначимо інтегруванням попереднього виразу:

$$W_{II} = \int_V^\infty \partial A = \int_V^\infty \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}. \quad (6.20)$$

Чим далі знаходяться одна від одної молекули газу, тим їх потенціальна енергія більша. Якщо  $W_\infty = 0$ , то  $W < 0$ .

Тоді внутрішня енергія одного моля ван-дер-ваальсівського газу визначається співвідношенням

$$U_M = U_{id} - \frac{a}{V}. \quad (6.21)$$

Видно, що *внутрішня енергія ван-дер-ваальсівського реального газу менша за внутрішню енергію ідеального газу.*

Враховуючи вираз  $U_{i0} = C_V \cdot T$  для внутрішньої енергії ідеального газу, отримуємо такий вираз для внутрішньої енергії ван-дер-ваальсівського газу:

$$U_M = C_V \cdot T - \frac{a}{V_M}. \quad (6.22)$$

Формулу (6.22) можна переписати у вигляді

$$U_M = C_V T + W'_M, \quad (6.23)$$

де  $W'_M$  – сума середніх потенціальних енергій молекул одного моля реального газу, обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії. Ці енергії залежать від відстані між молекулами. Кожна молекула газу взаємодіє з великою кількістю інших молекул. Тому для даного газу енергія  $W'_M$  має залежати від середньої відстані між молекулами, яка, у свою чергу, визначається молярним об'ємом  $V_M$ .

Для довільної кількості молів  $\nu = \frac{m}{M}$  співвідношення (6.23) набере вигляду

$$U = \frac{m}{M} C_V T + W_I. \quad (6.24)$$

Аналіз виразу 6.24 дозволяє отримати співвідношення, які є застосовними для реальних газів. Наприклад, внутрішня енергія ідеального газу при його адіабатному розширенні у пустоту без виконання роботи, згідно з першим

законом термодинаміки, не змінюється. Для ван-дер-ваальсівського газу (і для реального газу) його адиабатне розширення у пустоту супроводжується зменшенням температури.

Так, внутрішня енергія ван-дер-ваальсівського в початковому стані дорівнює

$$U_{M1} = C_V \cdot T_1 - \frac{a}{V_{M1}}.$$

У кінцевому стані

$$U_{M2} = C_V \cdot T_2 - \frac{a}{V_{M2}}.$$

Оскільки за умови

$$\partial Q = 0 \text{ і } \partial A = 0, \text{ то } U_{M1} = U_{M2} \text{ і}$$

$$C_V \cdot T_1 - \frac{a}{V_{M1}} = C_V \cdot T_2 - \frac{a}{V_{M2}}.$$

Звідки

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{C_V} \left( \frac{a}{V_{M1}} - \frac{a}{V_{M2}} \right). \text{ За умови } V_{M2} > V_{M1} \quad T_1 > T_2.$$

Цей вираз має значення для розуміння явища дроселювання.

## 6.6 ЕФЕКТ ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА

У 1853 – 1962 рр. англійські фізики Д. Джоуль та У. Томсон виконали серію дослідів, суть яких полягала ось у чому. У теплоізолювану трубку вміщували пробку з вати (рис. 6.8). З одного боку від неї газ перебував під тиском  $p_1$ , а з іншого –  $p_2$ , причому  $p_1 > p_2$ . Внаслідок різниці тисків газ протискувався через пробку (дросель), розширюючись адіабатно. Процес адіабатного розширення газу від одного сталого тиску до іншого без виконання зовнішньої роботи називається **дроселюванням**. З обох боків дроселя було поставлено термометри, якими вимірювалася температура до і після розширення газу.

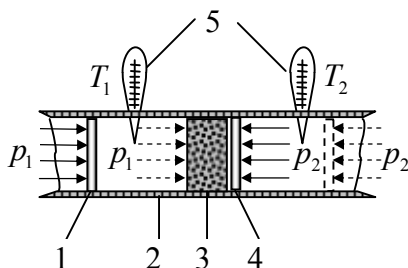


Рисунок 6.8 – Принципова схема дослідів Джоуля і Томсона  
1 і 4 – рухомі поршні;  
3 – пробка (дросель);  
2 - теплоізолювана трубка;  
5 – термометри

Досліди показують, що для більшості газів температура під час дроселювання знижується. Винятками є гелій та водень, які дають підвищення температури. Явище зміни температури під час дроселювання газу називається **ефектом Джоуля – Томсона**.

Фізичне пояснення зміни температури газу під час дроселювання виконаємо на прикладі ван-дер-ваальсівського газу.

При розширенні газу через дросель робота, що виконується газом, повністю витрачається на подолання тертя газу у ньому:



$$A_{\text{мер}} = Q_{\text{мер}}. \quad (6.25)$$

З першого закону термодинаміки для адиабатного процесу ( $\Delta Q = 0$ ) зміна внутрішньої енергії при проходженні через дросель дорівнює

$$\Delta U = \Delta Q_{\text{мер}} + A. \quad (6.26)$$

Робота, яка виконується над газом зовнішніми силами, дорівнює алгебраїчній сумі робіт, виконуваних поршнями 1 (робота  $A_1$ ) і 4 (робота  $A_2$ ), та роботи сил тертя  $-A_{\text{мер}}$ :

$$A = A_1 + A_2 - A_{\text{мер}}. \quad (6.27)$$

З урахуванням (6.25) та (6.27) співвідношення (6.26) набере вигляду

$$\Delta U = A_1 + A_2. \quad (6.28)$$

Робота ізобарного витискання поршнем 1 усього газу об'ємом  $V$  і масою  $m$  дорівнює

$$A_1 = \int_0^{V_1} p_1 dV = p_1 V_1, \quad (6.29)$$

де  $V_1$  – об'єм газу перед дроселем при тиску  $p_1$ .

Аналогічно для поршня 4 отримаємо

$$A_2 = -p_2V_2, \quad (6.30)$$

де  $V_2$  – об'єм газу після дроселя, тобто при тиску  $p_2$ . Знак «мінус» у співвідношенні (6.29) показує, що поршень 4 протидіє перетіканню газу через дросель.

Із співвідношень (6.24), (6.29) та (6.30) отримаємо

$$\frac{m}{M}C_V\Delta T + \Delta W_{II} = -\Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1.$$

Звідси зміна температури реального газу при адіабатному дроселюванні дорівнює

$$\Delta T = -\frac{m}{M} \frac{(p_1V_1 - p_2V_2 + \Delta W_{II})}{C_V}. \quad (6.31)$$

Формула (6.31) виражає **інтегральний ефект Джоуля – Томсона**.

Визначимо добуток  $p_1V_1$  з рівняння Ван – дер – Ваальса (6.12):

$$p_1V_1 = \frac{m}{M}RT \frac{V_1}{V_1 - b'} - \frac{a'}{V_1}.$$

Додамо і віднімемо у чисельнику першого члена цього рівняння величину  $b'$ :

$$p_1V_1 = \frac{m}{M}RT_1 \frac{V_1 - b' + b'}{V_1 - b'} - \frac{a'}{V_1} = \frac{m}{M}RT_1 + \frac{m}{M}RT_1 \frac{b'}{V_1 - b'} - \frac{a'}{V_1}.$$

Нехай об'єм  $V_2$  настільки великий, що газ можна вважати ідеальним, тобто

$$p_2 V_2 = \frac{m}{M} R T_2, \quad U_2 = \frac{m}{M} C_V T_2.$$

Після низки перетворень отримаємо вираз (6.31) для одного моля  $\left(\frac{m}{M} = 1\right)$  газу у вигляді

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \left[ R T_1 \frac{b}{V_1 - b} - 2 \frac{a}{V_1} \right]. \quad (6.32)$$

З отриманого виразу (6.32) випливає, що знак ефекту Джоуля – Томсона визначається виразом у дужках, а саме:

$$R T_1 \frac{b}{V_1 - b} > 2 \frac{a}{V_1} \Rightarrow \Delta T > 0,$$

$$R T_1 \frac{b}{V_1 - b} < 2 \frac{a}{V_1} \Rightarrow \Delta T < 0,$$

$$R T_1 \frac{b}{V_1 - b} = 2 \frac{a}{V_1} \Rightarrow \Delta T = 0.$$

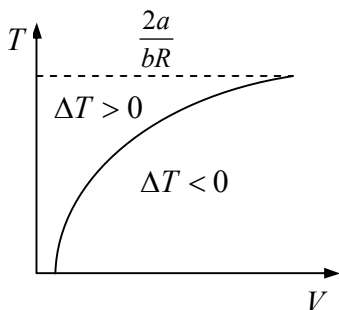


Рисунок 6.9 – Температура інверсії

Температура, при якій відсутнє явище Джоуля – Томсона, називається **температурою інверсії**. У координатах  $TV$  ця температура утворює криву, яка розділяє додатне і від'ємне явища Джоуля – Томсона

(рис. 6.9) і визначається рівнянням

$$RT \frac{b}{V-b} = 2 \frac{a}{V}. \quad (6.33)$$

Оскільки, як відзначалося раніше, існує велика кількість рівнянь стану реального газу, то застосування інших рівнянь приведе до інших значень температурної залежності і температури інверсії. Ефект Джоуля – Томсона існує безвідносно до рівняння стану.

Ефект Джоуля – Томсона широко застосовується. Зокрема, додатне явище використовується у техніці скраплення газів.

## 6.7 СКРАПЛЕННЯ ГАЗІВ

До другої половини XIX ст. цілий ряд речовин, які зазвичай перебувають у газоподібному стані, вдалося перетворити у рідину простим стискуванням. Але деякі гази, зокрема кисень і азот, які є основними компонентами атмосферного повітря, при цьому у рідкий стан не переходили. Навіть виникло припущення, що ці гази у рідкому стані існувати не можуть.

Д. І. Менделєєв, який вперше увів поняття критичної температури, пояснив невдачі таких спроб. Він припустив, що критична температура цих газів є значно нижчою за кімнатну. Це означає, що перед скрапленням потрібно зменшити їх температуру нижче критичної  $T_K$ . Дійсно, врахувавши зауваження Менделєєва, Кальєте і Пікте у 1877 р. зрідили кисень, азот і вуглекислий газ. У 1898 р. Дьюар отримав рідкий водень. І нарешті, у 1908 р. Камерлінг – Онес охолодив до достатньо низької температури і перетворив у рідину гелій.

Саме французький фізик Кальєте експериментально довів, що для зрідження газів недостатньо просто підвищити тиск, а необхідно ще й знизити його температуру. Вчений показав, що технічною основою методу скраплення газів має бути явище Джоуля – Томсона. Суть цього методу розглянемо на прикладі машини Лінде.

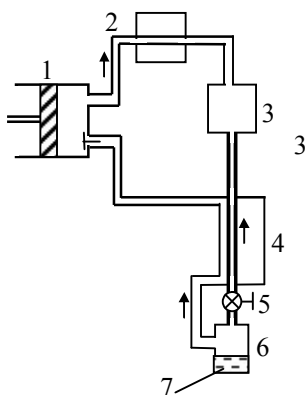


Рисунок 6.10 – Машина Лінде

- 1 – компресор;
- 2 – охолоджувач;
- 3 – ресивер;
- 4 – теплообмінник;
- 5 – дросель;
- 6 – резервуар низького тиску

тенціальної енергії відбувається за рахунок кінетичної енергії хаотичного руху молекул, тобто за рахунок охолодження газу.

Внаслідок порівняно невеликої роботи, яка виконується проти внутрішніх сил притягання, однократного розширення недостатньо для зменшення температури до критичної. Тому охолоджений газ повертається по зовнішній

Газ потужними компресорами 1 доводиться до тиску  $\sim 200 \text{ атм}$ , а оскільки при стисканні газу його температура підвищується, то його пропускають через охолоджувач 2. Після цього газ потрапляє у резервуар значного об'єму 3 (ресивер) для згладжування поштовхів тиску, створюваних компресором. Із ресивера газ проходить по внутрішній трубі теплообмінника 4 і надходить через дросель 5 у резервуар низького тиску. При різкому зменшенні тиску після дроселя від  $200 \text{ атм}$  до  $1 \text{ атм}$  повітря розширюється, відстань між молекулами збільшується, а потенціальна енергія їх взаємодії зростає. Збільшення потенціальної енергії відбувається за рахунок кінетичної енергії хаотичного руху молекул, тобто за рахунок охолодження газу.

трубі теплообмінника у компресор і, нагріваючись до кімнатної температури, охолоджує наступну порцію газу, який йде по внутрішній трубі. Таким чином, наступна порція газу попередньо охолоджується, і при подальшому дроселюванні його температура після розширення зменшується до більш низького значення, ніж у першій порції. Через кілька годин після запуску установки температура дросельованого газу зменшується настільки, що його частина (~ 5 – 6%) перетворюється у рідину, а газовий потік, який залишився, продовжує повертатися до теплообмінника. Зріджений газ накопичується у конденсаторі 7 та через кран 6 виливається у сосуди Дьюара, призначені для його зберігання і транспортування.

Цей метод (метод Дьюара – Лінде) безпосередньо можна застосовувати для скраплення газів, які при кімнатній температурі дають додатний ефект Джоуля – Томсона. Газ із від'ємним ефектом потрібно попередньо охолоджувати до температури, нижчої за температуру інверсії, і тільки після цього можна застосовувати метод Дьюара – Лінде.

Гази можна скраплювати й іншим способом, зокрема їх адіабатним розширенням із виконанням зовнішньої роботи. Машина, за допомогою яких це можна зробити, називаються детандерами. Уперше отримати рідке повітря за допомогою детандера вдалося у 1902 р. К. Клоду.

У 1934 р. П. Капиця розробив поршневий детандер для скраплення гелію. Через п'ять років він же створив найефективніший турбодетандер, в основу якого покладений «аеродинамічний» принцип виконання зовнішньої роботи. Тут газ виконує зовнішню роботу завдяки тому, що енергія стиснутого газу перетворюється в енергію потоку, який і використовується для виконання роботи.

Практичне застосування скраплених газів є дуже поширеним. Низькі температури використовуються під час

досліджень різних фізико – хімічних властивостей речовин, адже при низьких температурах їх механічні, електричні, оптичні та інші властивості істотно змінюються. Вивчення кінетики змін цих властивостей є важливим як із суто наукової, так і з практичної точок зору.

Скраплене повітря має при атмосферному тиску температуру  $-180^{\circ}\tilde{N}$ . При його випаровуванні у першу чергу випаровується азот і залишається рідкий кисень. Таким шляхом можна розділити основні складники атмосферного повітря і використовувати їх для різних цілей. Рідкий кисень використовується в медицині, для автогенного зварювання, для прискорення доменного процесу. У сумішах з органічними паливними він утворює вибухові речовини (оксиліквіти), які застосовуються у гірничорудній промисловості.

Зауважимо, що кожний газ має свої значення температур фазових перетворень (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Значення температур фазових перетворень для деяких газів

Газ	Температура (при $p = 1 \text{ атм}$ ), $K$		$\Delta T = T_{ТВ} - T_{КИП}$
	тверднення $T_{ТВ}$	кипіння $T_{КИП}$	
Азот	63,14	77,32	14,18
Кисень	54,36	90,19	35,83
Водень	14,04	20,39	6,35
Гелій	0,7	4,21	3,51

**ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

- 1 Молекулярні сили.
- 2 Ізотерми реального газу.
- 3 Реальні гази. Рівняння Ван-дер-Ваальса.
- 4 Фізичний зміст поправок Ван-дер-Ваальса.
- 5 Ізотерми Ван-дер-Ваальса.
- 6 Критичний стан речовини та критичні параметри.
- 7 Внутрішня енергія ван-дер-ваальсівського газу.
- 8 Дроселювання.
- 9 Ефект Джоуля – Томсона.
- 10 Умови скраплення газів.



## 7 АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИНИ

### 7.1 ТВЕРДІ ТІЛА

Наука, яка вивчає природу твердих тіл, їх внутрішню будову та властивості, а також різні перетворення і зміни, називається **фізикою твердого тіла**. Вона є складовою частиною молекулярної фізики.

Тверді тіла мають найрізноманітніші властивості. Так, одні тверді тіла є прозорими, а інші – ні. Одні є добрими провідниками електрики і теплоти, інші практично їх не проводять. У природних умовах можна знайти тверді тіла, які вражають своєю правильною формою, інші – безформні. Деякі речовини мають лише окремі властивості твердих тіл, а рештою властивостей різко від них відрізняються. Такі тверді тіла називають **аморфними**. Прикладами аморфних тіл є смола, бурштин, скло тощо. Отже, тверді тіла можна поділити на **аморфні та кристалічні**. Зазвичай, коли мова йде про тверді тіла, то, як правило, мають на увазі саме кристалічні тіла.

Більшість твердих тіл мають кристалічну будову. Характерною особливістю кристалічного стану, яка відрізняє його від рідкого і газоподібного, є наявність **анізотропії**. Анізотропією називають залежність ряду властивостей (механічних, теплових, електричних, оптичних) від напрямку. Тіла, властивості яких однакові за всіма напрямками, називають **ізотропними**. Гази і переважна більшість рідин – ізотропні тіла.

Анізотропія кристалів обумовлена упорядкованим розміщенням частинок (атомів, іонів, молекул) речовини. **Монокристали** – це окремі кристали, які періодично структуровані по всьому об'єму. **Полікристали** – це конгломерати величезної кількості монокристаликів, які зрослися між собою.

Структурні елементи монокристала містяться у вузлах геометрично правильної просторової кристалічної решітки. Увесь кристал можна отримати шляхом багатократного повторення у трьох різних напрямках елементарної кристалічної комірки. Залежно від форми кристалічної комірки всі кристали поділяють на **сім кристалографічних систем (сингоній)** (рис. 7.2), кожна з яких характеризується своєю сукупністю елементів симетрії. Як правило, мова йде про симетрію вузлів кристалічної решітки. Елементи симетрії – це **операції сполучення**, тобто жорсткого переміщення, яке відтворює початкове положення вузлів. Елементами **операцій сполучення** є **обертання** (навколо певної осі), **інверсія** (відносно певного центра) та **відбивання** (відносно певної площини). Саме ці операції визначають 32 кристалографічних класи, які входять до 7 кристалографічних сингоній. З точки зору фізики для характеристики кристалічних типів досить розглянути 14 кристалічних решіток Браве, які є типами основних решіток (рис. 7.2). Решітка визначається елементарною коміркою, яка повторюється у кристалі за допомогою операції перенесення (**трансляції**). Строгу класифікацію видів просторових решіток уперше встановив Браве у 1848 р. Чотирнадцять решіток Браве визначають типи кристалів у простих речовинах, які складаються лише з одного хімічного елемента (тип А). Це метали та прості гази у твердому стані. Більшість твердих тіл, зокрема тіла, що складаються з різних атомів, мають більш складні решітки, які можна уявити у вигляді двох або більше підрешіток, вставлених одна в одну. У такому випадку говорять про **елементарну комірку з базисом**.

З усієї різноманітності випадків виберемо кілька прикладів для кубічної системи (із зазначенням кількості атомів  $z$  в елементарній комірці).

**1 Решітка з однакових атомів (тип А).**

A1 – кристал  $Cu$  = гранецентрована кубічна решітка ( $z = 4$ ) (основний тип решіток Браве).

A2 – кристал  $W$  = центрована кубічна решітка ( $z = 2$ ) (основний тип решіток Браве).

A4 – кристал алмазу = 2 гранецентровані кубічні решітки, зміщені одна відносно одної (трансляція) на чверть діагоналі куба ( $z = 8$ ). Кожний атом тут оточений чотирма атомами, які містяться у вершинах тетраедра, що відповідає у випадку алмазу ковалентному зв'язку з чотирма атомами вуглецю.

**2 Решітка з двох елементів, складена з пар різних атомів (тип В).**

B1 – кристал  $NaCl$  = 2 гранецентровані кубічні решітки (одна решітка  $Na^+$ , інша –  $Cl^-$ ), зміщені на половину довжини ребра ( $z = 4$ ); це означає, що елементарна комірка містить 4 молекули  $NaCl$ . Кожний іон тут оточений шістьма найближчими сусідами (іонами протилежного знака).

B2 – кристал цинкової обманки  $ZnS$  = 2 гранецентровані кубічні решітки, зміщені на чверть діагоналі куба ( $z = 4$ ).

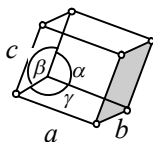
B3 – кристал  $CsCl$  = 2 прості кубічні решітки, зміщені на половину діагоналі куба ( $z = 1$ ). Кожний іон тут оточений вісьмома найближчими сусідами (іонами протилежного знака).

**3 Решітка, утворена групами з трьох атомів (тип С).**

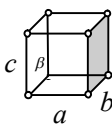
C1 – кристал  $CaF_2$  = гранецентрована кубічна решітка ( $Ca^{++}$ ) плюс проста кубічна з удвічі меншим

ребром, зміщена за допомогою операції трансляції на чверть діагоналі кубічної решітки  $Ca^{++}$  ( $z = 4$ ).

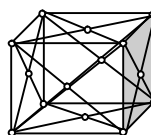
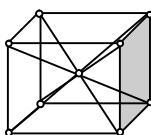
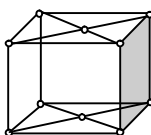
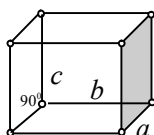
Триклінна



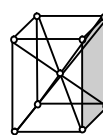
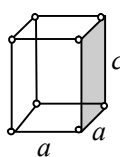
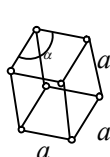
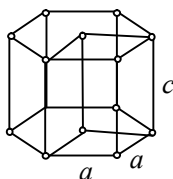
Моноклінна



Орторомбічна



Гексагональна Ромбоедрична



Тетрагональна

Кубічна

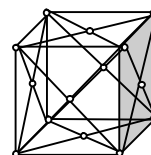
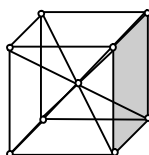
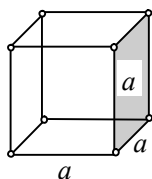


Рисунок 7.2 – Решітки Браве

## 7.1.1 МОНОКРИСТАЛИ І ПОЛІКРИСТАЛИ

Кристал, який є однією суцільною кристалічною решіткою, називають **монокристалом** (рис.7.3). У природі монокристали зустрічаються нечасто. Вони можуть утворюватися лише в умовах вільного зростання без близького сусідства інших тіл. Вирощений таким чином монокристал завжди набуває форми багатогранника правильної геометричної форми, яка відображає симетрію кристалічної решітки. Як приклад можна навести кварц ( $SiO_2$ ) або гірський кришталь, які у природних умовах зустрічаються у вигляді кристалів значних розмірів.

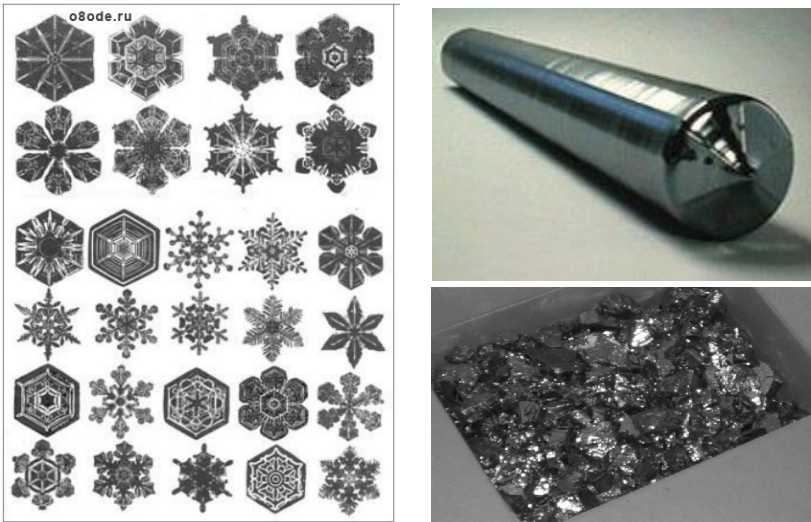


Рисунок 7.3 – Монокристали льоду (сніжинки ліворуч), кремнію (угорі праворуч) та полікристал кремнію

Найчастіше правильна кристалічна решітка обмежується невеликим об'ємом, а макроскопічне тверде тіло утворюється великою кількістю маленьких кристаликів (кристалітів), хаотично з'єднаних між собою. Це - **полікристали** (рис. 7.3). Подібну структуру мають майже усі метали. Кристаліти можуть мати макроскопічні розміри. У такому випадку їх називають **мікрокристалами**. У випадку полікристалів виявити кристалічну будову речовини можна тільки за допомогою рентгеноструктурного аналізу або електронної мікроскопії.



### **ПРИМІТКА**

*Фахівці Харківського інституту монокристалів Національної академії наук України разом із КБ машинобудування «Донецьк» виростили найбільший у світі кристал сапфіра. КБ розробило установку «Горизонт-5»: у ній кристал ріс 10 днів і виріс до розмірів 800x350x50 мм і ваги 45 кг. Вчені вважають, що з таких величезних синтетичних кристалів будуть виробляти стійкі до зовнішніх впливів ілюмінатори космічних кораблів. Кристали менших розмірів, крім ювелірної промисловості, затребувані в медицині (виготовлення надтонких хірургічних лез), мікроелектроніці (радіаційно стійкі мікросхеми для атомних електростанцій і космічних кораблів) і оптоелектроніці.*

### 7.1.2 ФІЗИЧНІ ТИПИ КРИСТАЛІВ

Залежно від виду частинок, які знаходяться у вузлах кристалічної решітки, та від характеру сил взаємодії між ними розрізняють такі типи кристалів.

**1 Іонні кристали. Іонний (гетерополярний) зв'язок** утворений електростатичною силою притягання між іонами із зарядами протилежного знака. Для іонного зв'язку є характерним:

- а) відносно великі сили зв'язку;
- б) відсутність насиченості хімічного зв'язку, що приводить до можливості існування груп макроскопічних розмірів – кристалів;
- в) відсутність переважного напрямку сил зв'язку – немає спрямованої валентності.

Типовим прикладом іонного кристала є решітка кам'яної солі ( $NaCl$ ) та інших галоїдних сполук лужних металів і взагалі неорганічних солей.

**2 Атомні кристали. Ковалентний (гомополярний) зв'язок** – це зв'язок атомів за рахунок усупільнення пари валентних електронів, як правило, при утворенні молекул з однакових атомів. Повне пояснення цих зв'язків дається в рамках квантової механіки (В. Гайтлер і Ф. Лондон, 1927 р.).

Для ковалентного зв'язку є характерним:

- а) насиченість зв'язку, що приводить до переважного утворення атомних груп із невеликою кількістю насичених молекул;
- б) чітко виражена спрямована валентність;
- в) великі сили зв'язку, що діють на малих міжатомних відстанях, тому кристали з ковалентним зв'язком є крихкими і твердими;
- г) обмінний характер сил зв'язку.

Прикладами атомних кристалів є алмаз, графіт, германій, кремній і т. ін.

**3 Металічні кристали. Металічний зв'язок.** Метали – це кристалічні структури, ґратки яких складаються з позитивно заряджених іонів. Міцність таких ґраток забезпечується наявністю "вільних електронів", що утворилися при формуванні решітки. Ці електрони не належать ніякому атому, утворюють "вільний електронний газ", який є «цементом» металевого зв'язку. Більшість металів кристалізується у кубічній сингонії і тільки деякі – у гексагональній. Лужні метали *Li, Na, K, Pb* та *Cs* мають об'ємноцентровану кубічну решітку, а *Cu, Ag, Pt, Au* та ін. – гранецентровану кубічну решітку.

Металічний зв'язок – сильний зв'язок, про що свідчать твердість металів та їх висока температура плавлення.

**4 Молекулярні кристали.** Утворені силами *Ван - дер - Ваальса*. Це слабкі сили молекулярного зв'язку. Відомо, що газ, молекули якого є електрично нейтральними і хімічно інертними, при низьких температурах переходить у рідкий стан. Це свідчить про те, що між такими молекулами існують сили притягання, які не залежать від заряду і не пов'язані з валентними силами. Такі сили, сили Ван - дер - Ваальса, обумовлені вторинними електричними ефектами, які виникають внаслідок взаємодії електричних диполів. Молекулярні решітки утворюють одноатомні інертні гази – *Ne, Ar, Kr, ...* або двоатомні гази – *N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ...*

Значна кількість молекулярних кристалів має невелику твердість і завжди відносно низьку точку плавлення.



### 7.1.3 ДИСЛОКАЦІЇ

Зростання кристалів (із насиченого розчину чи розплаву) відбувається за енергетично вигідними напрямками, які визначаються структурними особливостями середовища на шляху росту. Реальні кристали відрізняються від ідеальних як зовнішньою, так і внутрішньою будовою. По-перше, порушується періодичність щодо розміщення частинок, які утворюють даний кристал. Саме тому реальний кристал не є монолітним, а складається з окремих блоків, які певним чином орієнтовані один відносно одного, тобто є полікристалом.

На утворення кристалів значно впливають кристалічні дефекти – **дислокації**. Практично усі реальні тверді тіла мають структурні недосконалості, зокрема порожнини у вузлах кристалічної решітки – **вакансії** (А на рис. 7.4), домішкові атоми, або **атоми у міжвузлах кристалічної решітки** (Б на рис. 7.4). Ці дефекти належать до так званих точкових дефектів. Точкові дефекти, як випливає з їх визначення, – це недосконалості у будові кристалів, які мають розміри порядку атомних. Точкові дефекти можуть утворювати комплекси. Точкові дефекти можуть взаємодіяти між собою.

При взаємодії двох вакансій може утворитися **бівакансія** (В на рис. 7.4), яка є найпростішим комплексом. Взаємодія вакансії з атомом у міжвузлі може привести до усунення цього дефекту.

У реальних кристалах, крім точкових, наявні й інші дефекти. Це, зокрема, двійники та дефекти упаковки.

Особливе місце серед дефектів кристалічної решітки займають **дислокації** – порушення правильного порядку в розміщенні атомів у кристалі вздовж деяких ліній. Розрізняють крайові та гвинтові лінійні дислокації.

Крайова дислокація виникає у кристалічній решітці, якщо в ній є додаткова неповна атомна площина (Д на рис. 7.4). Крайові дислокації можуть переміщуватися по кристалу.

Гвинтова дислокація (Г на рис. 7.4) виникає внаслідок зміщення атомів в одній частині кристала відносно іншої. У такій дислокації навколо ядра дислокації утворюється гвинтова похила площина.

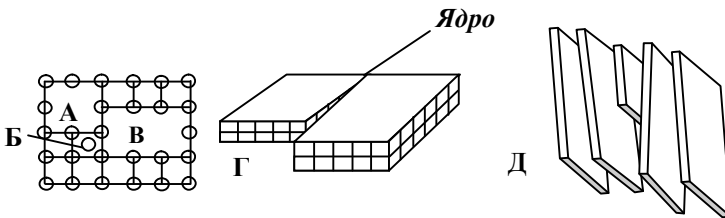


Рисунок 7.4 – Дефекти кристалічної решітки:  
 А – вакансія; Б – атом у міжвузлі;  
 В – бівакансія; Г – гвинтова дислокація;  
 Д – крайова дислокація

За наявності дислокацій у кристалі виникають напруження.

Дислокації впливають на властивості кристалів, особливо механічні, тому останніми роками приділяється значна увага методам їх виявлення та вивчення.

### 7.2 РІДИНИ

Рідина – це надзвичайно цікавий і маловивчений агрегатний стан речовини. Рідини за своєю будовою займають проміжне місце між газами і твердими тілами.

Подібно до твердих тіл молекули речовини у рідкому стані містяться на відстанях, що відповідають мінімуму потенціальної енергії (відстань  $r_0$  на рис. 7.1). Як і у твердому тілі, кожна молекула рідини виконує теплові коливання навколо положення рівноваги. Але час від часу кожна молекула може переміститися у сусіднє вакантне місце. Подібні перескоки відбуваються часто, і молекули рідини можуть переміщуватися по всьому об'єму рідини. Цим пояснюється текучість рідин. Взаємодія молекул рідини внаслідок їх близького розміщення спричиняє утворення локальних нестійких упорядкованих агрегатів (груп молекул). Це явище називають «ближнім порядком». Таким чином, за структурою рідини більше подібні до кристалічних тіл, ніж до газів. Так, рентгенограма води подібна до рентгенограми льоду, вона показує наявність певної упорядкованості в молекулярній будові води («ближній порядок»).

Як сказав відомий фізик Я. Френкель, молекули рідини ведуть «осіло – кочовий спосіб життя».

Внаслідок щільної упаковки молекул стисливість рідин, тобто зміна об'єму при зміні тиску, є незначною, вона у сотні тисяч разів менша, ніж у газів.

Рідини, як і тверді тіла, змінюють свій об'єм при зміні температури. Для невеликих інтервалів температур відносна зміна об'єму пропорційна зміні температури, тобто

$$\Delta V = \beta \Delta T V_0, \quad (7.1)$$

де  $\beta$  – температурний коефіцієнт об'ємного розширення. Одиницею вимірювання температурного коефіцієнта об'ємного розширення є  $[\beta] = K^{-1}$ .

**Основні особливості рідкого стану:**

1) рідини зберігають свій об'єм, але не мають певної форми;

2) рідини практично не стискаються. Внаслідок сильної взаємодії молекул між собою вони самі себе немов стискають. Внутрішній тиск, що виникає внаслідок взаємодії молекул, дуже великий. Наприклад, для води це близько 17000 атм, для ртуті – 40000 атм. Ця властивість рідин використовується в гідравлічних приладах, пресах, гальмівних пристроях;

3) із збільшенням температури збільшується об'єм рідини. Одним із винятків є вода, об'єм якої в інтервалі  $(0 - 4)^{\circ}C$  зменшується за рахунок асоціації молекул у групи;

4) наявність поверхневого натягу на границі рідини.

## 7.2.1 ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

На молекулу рідини збоку оточуючих молекул діють сили притягання (рис.7.5). У випадку, коли молекула знаходиться всередині рідини, ці сили зрівноважені. Коли ж молекула знаходиться поблизу поверхні, то виникає сила, спрямована всередину рідини. Тому для того, щоб витягнути молекулу з глибини на поверхню, тобто збільшити площу її поверхні, потрібно виконати роботу. Ця робота пропорційна збільшенню площі поверхні. **Коефіцієнт поверхневого натягу** є коефіцієнтом пропорційності, він показує, яку роботу потрібно виконати, щоб збільшити площу вільної поверхні рідини на одиницю:

$$\sigma = \frac{dA}{dS}. \quad (7.2)$$

Одиницею вимірювання коефіцієнта поверхневого натягу є  $[\sigma] = 1 \text{ Дж}/\text{м}^2$ .

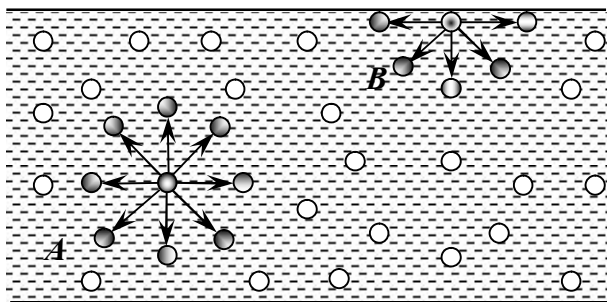


Рисунок 7.5 – Молекула *A* оточена з усіх боків іншими молекулами і притягується ними. Молекула *B* втягується іншими молекулами всередину рідини

Будь-яка система частинок прагне перейти у стан із мінімальною енергією. Саме тому рідини, коли зовнішні сили відсутні, набирають такої форми, щоб при заданому об'ємі вона мала найменшу поверхню. Тому невеликі об'єми рідини набирають кулеподібної форми, оскільки куля має найменшу площу поверхні.

Прагнення рідини зменшити свою поверхню призводить до виникнення сил поверхневого натягу на границі поділу між твердим тілом та рідиною.

Коефіцієнту поверхневого натягу можна надати також **силового змісту**. Нехай на дротовому каркасі з рухомою стороною  $AB=l$  (рис. 7.6) утворилася тонка плівка рідини. Під дією тягаря масою  $m$  плівка розтягнулася на  $\Delta x$ . Робота сили тяжіння дорівнює  $A = mg\Delta x = 2F\Delta x$ . Подальшому розтягу заважають сили поверхневого натягу рідини  $F$ . Тоді

$$\sigma = \frac{2F \cdot \Delta x}{2l \cdot \Delta x} = \frac{F}{l}. \quad (7.3)$$

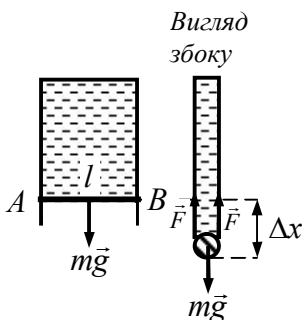


Рисунок 7.6 – До пояснення поверхневого натягу

Таким чином, **коефіцієнт поверхневого натягу** дорівнює відношенню сили, яка діє по дотичній до поверхні рідини на контур, що її обмежує, до довжини цього контура.

Поверхневий натяг різний для різних рідин і залежить від температури.

Існує ряд речовин, здатних зменшувати коефіцієнт поверхневого натягу. Їх називають поверхнево-активними речовинами (ПАР), наприклад, ефір, мило.

Наявність поверхневого натягу рідини приводить до явища змочування. **Змочуванням** називається явище взаємодії рідини з поверхнею твердого тіла. Явище змочування проявляється у розтіканні рідини по поверхні твердого тіла та іншої рідини, виникненні менісків у капілярних каналах, витисканні однієї рідини іншою, утворенні крапель рідини на поверхні, у проникненні рідини в капілярно-пористі тіла. На рисунку 7.7 зображено, якої форми може набрати крапля тієї самої рідини на різних поверхнях.

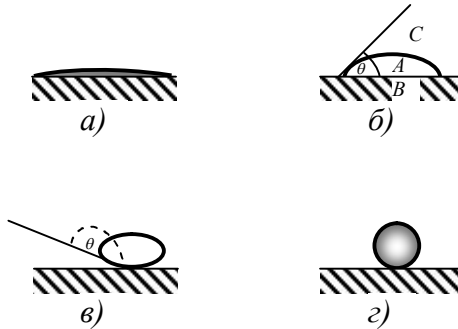


Рисунок 7.7 – Явища змочування та незмочування:

а)  $\theta = 0$  – повне змочування;

б)  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$  – змочування;

в)  $\frac{\pi}{2} < \theta$  – незмочування;

г)  $\theta \rightarrow \pi$  – повне незмочування

Кут  $\theta$  між дотичними, проведеними до поверхні рідини і твердого тіла, називається **крайовим кутом змочування**.

Чому одна й та сама рідина певні тверді поверхні змочує, а інші не змочує? Це можна пояснити за допомогою рисунка 7.7. Позначимо молекули рідини символічно буквою  $A$ , молекули твердої підкладки –  $B$  та молекули оточуючого повітря –  $C$ . Сили їх взаємодії відповідно будуть дорівнювати  $F_{AA}, F_{AB}, F_{BB}, \dots$ . Сили притягання між молекулами твердого тіла та повітря  $F_{BC}$ , рідини та повітря  $F_{AC}$  є набагато меншими за сили притягання між молекулами рідини  $F_{AA}$  та молекулами твердого тіла  $F_{BB}$ , оскільки концентрація молекул газу  $C$  порівняно з концентраціями молекул рідини  $A$  і твердого тіла  $B$  є дуже малою.

У випадку, коли  $F_{AB} > F_{AA}$ , рідина буде змочувати поверхню (наприклад, ртуть – залізо), коли  $F_{AB} < F_{AA}$ , буде спостерігатися незмочування (наприклад, ртуть – скло).

Явище змочування відіграє суттєву роль у природі і техніці. Наприклад, під час збагачення руди методом флотації у породу вводять спеціальні речовини, які роблять цінну руду незмочуваною. Пухирці повітря, яке надходить у розчин, прилипають до шматочків руди, і вона спливає. Таким чином, руда і пуста порода розділяються.



## 7.2.2 КАПІЛЯРНІСТЬ

Поверхневий натяг і явище змочування приводять до такого явища, як **капілярність**. Підняття рідини по вузьких трубочках – капілярах за рахунок сил поверхневого натягу називається **капілярністю**.

Форма, якої поверхня рідини набирає поблизу стінок посудини, називається **меніском**. На рисунку 7.8 наведений вигляд менісків рідини у випадках змочування і незмочування капілярів.

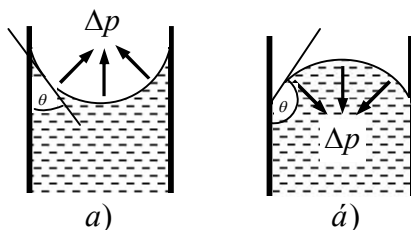


Рисунок 7.8 – Меніски у капілярах у випадку явища:

а) змочування  $\left(\theta < \frac{\pi}{2}\right)$ ; б) незмочування  $\left(\theta > \frac{\pi}{2}\right)$

Дія сил поверхневого натягу спричиняє виникнення додаткового тиску  $\Delta p$  під викривленою поверхнею в краплях рідини та всередині мильних бульбашок. Виконаємо уявний розріз сферичної краплі радіуса  $R$  на дві половинки (рис. 7.9). Кожна з половинок має перебувати у рівновазі під дією сил поверхневого натягу  $F_\sigma$ , прикладених до границі розрізу  $2\pi R$ , і сил додаткового тиску  $F_p$ , що діють на площу  $\pi R^2$  перерізу:

$$F_\sigma = F_p,$$

$$F_\sigma = \sigma l = \sigma 2\pi R,$$

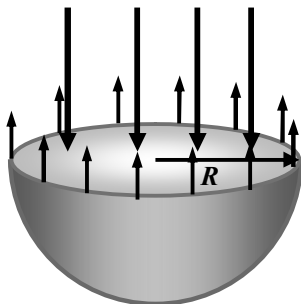


Рисунок 7. 9 – Переріз сферичної краплі рідини

$$F_p = \Delta p S = \Delta p \pi R^2 ,$$

тоді

$$\sigma 2\pi R = \Delta p \pi R^2 .$$

Звідси отримаємо **формулу Лапласа** для додаткового тиску

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} . \quad (7.4)$$

З урахуванням атмосферного тиску  $p_0$  **формула Лапласа** набере вигляду

$$p = p_0 + \frac{2\sigma}{R} . \quad (7.5)$$

У загальному випадку кривизна поверхні може бути різною у різних точках. Таку поверхню у будь-якій точці

можна інтерпретувати як суму двох сегментів сферичних поверхонь з радіусами кривизни  $R_1$  та  $R_2$ . Тоді середня кривизна будь-якої поверхні дорівнює

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (7.6)$$

З урахуванням співвідношення (7.6) формула Лапласа для поверхні з будь-якою кривизною набере вигляду

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2} \right). \quad (7.7)$$

Поверхня рідини може бути опуклою з різними радіусами кривизни (+) або увігнутою (-).

Формула Лапласа (7.4) для капіляра (рис.7.8) круглого перерізу з урахуванням неповного змочування має вигляд

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{R}, \quad (7.8)$$

де  $\theta$  – крайовий кут.

Визначимо висоту підняття рідини у капілярній трубці. При рівновазі додатковий тиск  $\Delta p$  дорівнює гідростатичному тиску  $p$  стовпчика рідини ( $\Delta p = p$ ):

$$p = \rho gh. \quad (7.9)$$

Прирівняємо вирази (7.8) і (7.9) та отримаємо висоту підняття рідини в капілярі:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{\rho gr}, \quad (7.10)$$

де  $r = R \cos\theta$  – радіус капіляра.

Явище капілярності відіграє значну роль у найрізноманітніших процесах, які відбуваються в природі. Наприклад, проникнення вологи в рослини з ґрунту зумовлене капілярністю. З капілярністю пов'язаний процес кровообігу. У техніці капілярні явища мають велике значення в процесах сушіння, в будівництві.

### 7.3 РІДКІ КРИСТАЛИ

При охолодженні деяких рідких речовин виникає їх новий стан, подібний до рідкого, і до твердого. У цьому стані речовина є напівпрозорою або непрозорою, зберігає текучість, але вже має анізотропні властивості і певне упорядкування структури.

Такий стан називають рідкокристалічним. Рідкокристалічний стан був відкритий внаслідок спостереження за процесами плавлення. При плавленні деяких речовин утворюється мутна рідина, яка розсіює світло та є оптично анізотропною. Утворення рідкокристалічного стану при плавленні супроводжується частковим руйнуванням дальнього порядку. При подальшому нагріванні мутний розплав перетворюється у прозору рідину з ізотропними властивостями.

За ступенем молекулярного упорядкування **рідкі кристали** займають проміжне місце між твердими кристалами, які відрізняються тривимірним «дальнім» порядком, та рідинами з «ближнім» порядком. Тому рідкокристалічний стан часто називають мезоморфним («мезос» – проміжний). Найчастіше рідкокристалічний стан спостерігається в органічних речовинах, молекули яких мають ниткоподібну витягнену форму або форму «плоских куль».

Розрізняють три основних типи рідких кристалів: смектичний, нематичний та холестеричний (див. рис.7.10).

Смектичні (від «смекма» – мило) рідкі кристали є найбільш упорядкованими, їх будова подібна до будови твердих кристалів. Молекули таких рідких кристалів не тільки взаємно орієнтовані, але й містяться в окремих площинах (рис.7.10 а). У середині шарів, у бокових площинах, строга періодичність у розміщенні молекул відсутня. Смектичні шари мають найважливішу властивість твердого кристала – анізотропію оптичних властивостей, оскільки

ки вздовж молекул світло поширюється з меншою швидкістю, ніж перпендикулярно до них. Таким чином, показники заломлення у рідкому кристалі в цих напрямках різняться.

Смектичними рідкими кристалами є, наприклад, райдужні мильні бульбашки.

Другий тип рідких кристалів називається нематичним (від «нема» – нитка). Ці речовини містять ниткоподібні молекули, що упорядковано орієнтовані по всьому об'єму, як у кристалів, але з хаотичним положенням їх центрів тяжіння, як у рідин (рис. 7.10 б). Хоча нематичні рідкі кристали не є такими упорядкованими, як смектичні, вони також оптично анізотропні. Частинки нематичного рідкого кристала реагують на електричне та магнітне поля так само, як залізні ошурки. Вони орієнтуються вздовж силових ліній поля.

Холестеричні рідкі кристали – це в основному похідні холестерину. Рідкі кристали з холестеричним порядком за будовою подібні до нематиків, поділених на шари. Молекулярні шари у кожному наступному шарі повернені відносно попереднього на невеликий кут. Завдяки цьому стопка подібних шарів описує у просторі спіраль (рис. 7.10 в). Тому холестерики іноді називають «скрученими нематиками».

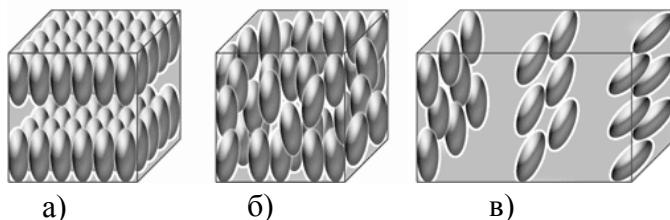


Рисунок 7.10 – Види упорядкування рідких кристалів:  
а) смектичне; б) нематичне; в) холестеричне

Рідкі кристали набули широкого практичного застосування завдяки тому, що майже всі їх властивості істотно змінюються при незначній зміні зовнішніх умов.

Універсальні властивості таких речовин дозволяють їх використовувати у багатьох галузях науки і техніки, зокрема при виготовленні рідкокристалічних дисплеїв, екранів, термометрів.

На основі рідких кристалів створені перетворювачі інфрачервоного світла у видиме. Окремі рідкі кристали дуже чутливі до наявності пари різних речовин. Якщо у повітрі є незначна кількість таких речовин, то структура рідкого кристала змінюється, що приводить до зміни його кольору.

Усі форми життя так чи інакше пов'язані з діяльністю живої клітини, структурні ланки якої подібні за будовою до рідких кристалів. Таким чином, встановлення нових закономірностей поведінки рідких кристалів створює нові перспективи у розвитку молекулярної біології.

Зростання інтересу до практичних застосувань рідких кристалів призводить до інтенсифікації наукових досліджень їх властивостей і будови.

**ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

- 1 Що є предметом вивчення фізики твердого тіла?
- 2 Аморфні та кристалічні тверді тіла.
- 3 Кристали та анізотропія.
- 4 Структурні елементи монокристала.
- 5 Монокристали і полікристали.
- 6 Фізичні типи кристалів.
- 7 Дислокації.
- 8 Ближній і дальній порядок. Рідини.
- 9 Основні особливості рідкого стану.
- 10 Поверхневий натяг.
- 11 Явище змочування.
- 12 Капілярність.
- 13 Формула Лапласа для додаткового тиску.
- 14 Рідкі кристали. Їх застосування.
- 15 Види упорядкування рідких кристалів.



## 8 ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

### 8.1 ФАЗИ І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Стан кожної речовини визначається її термодинамічними параметрами. Наприклад, речовина при одних значеннях термодинамічних параметрів може бути лише у твердому стані, а при інших – лише у газоподібному, тобто залежно від термодинамічних параметрів вона перебуває у твердій або газоподібній фазі. **Фазою** називають сукупність усіх однорідних частин системи, які мають однаковий хімічний склад, перебувають в однаковому стані і обмежені поверхнями розподілу. Наприклад, система лід - вода - пара складається з трьох фаз.

Суміші різних газів завжди є однією фазою за умови, якщо у всьому об'ємі їх концентрації однакові.

Те, що межі існування фази визначаються термодинамічними параметрами, не суперечить можливості існування рівноваги у багатофазній системі. Фазова рівновага у багатофазній системі полягає в однакових умовах існування всіх фаз. Це означає, що їх тиск і температура мають бути однаковими. Подібна рівновага спостерігається лише в обмеженому інтервалі температур.

Потрібно відзначити, що поняття «фаза» і «агрегатний» стан не тотожні. Лише гази є однофазними системами. У випадку твердих тіл і рідин у тому самому агрегатному стані може перебувати багато фаз. Наприклад, залізо при різних температурах може мати різні кристалічні решітки. Це означає, що воно перебуває у різних фазових станах. З цього випливає, що речовина із зміною термодинамічних параметрів може переходити з одного фазового стану в інший. Такий перехід називається **фазовим переходом**.

Температури, при яких речовина переходить з однієї фази в іншу, називають **температурами переходу** (перетворення).

Загалом розрізняють **три температури переходу**, які залежать від тиску:

- а) **температуру плавлення;**
- б) **температуру пароутворення;**
- в) **температуру сублімації.**

За умови, що зовнішній тиск є нормальним (760 мм рт. ст.) і залишається сталим, говорять про:

а) **точку плавлення** при переході з твердої фази у рідку або про точку затвердіння для зворотного переходу;

б) **точку кипіння** при переході рідини у газ (пару) або про точку зрідження (конденсації) для зворотного переходу;

в) **точку сублімації** при переході твердого тіла у газоподібний стан (у деяких випадках такий перехід можливий при нормальному тиску).

Перехід речовини з однієї фази в іншу супроводжується поглинанням або виділенням енергії, яка називається **прихованою теплотою фазового перетворення**. Переходи, які супроводжуються поглинанням або виділенням теплоти, називають **фазовими переходами першого роду**.

Під час фазових переходів першого роду густина і термодинамічні функції змінюються стрибкоподібно у точці переходу.

Характерним для фазових переходів першого роду є:

1) температура речовини залишається сталою впродовж усього переходу ( $T = const$ );

2) змінюється об'єм ( $\Delta V \neq const$ ), тобто та сама кількість речовини у різних фазах має різний об'єм;

3) змінюється ентропія ( $\Delta S \neq const$ ).

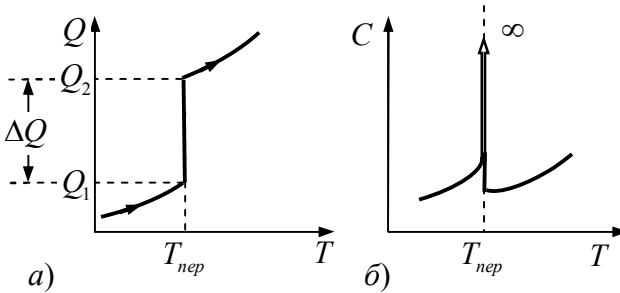


Рисунок 8.1 – Фазовий перехід першого роду:

- а) температурна залежність кількості теплоти, наданої системі;
- б) температурна залежність теплоємності тіла в околі фазового переходу

$$\text{при } T = T_{пер} \quad C = \frac{dQ}{dT} \rightarrow \infty$$

Кількість теплоти, яка вивільняється (поглинається) одиницею маси речовини при фазових переходах першого роду, називають **питомою теплотою фазового переходу**.

Таблиця 8.1 – Питомі теплоти переходу та зміна ентропії при фазових переходах першого роду

Перехід	Питома теплота переходу	Зміна ентропії
Пароутворення (конденсація)	$\lambda = \frac{dQ}{dm}$	$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_{кон}}$
Плавлення (кристалізація)	$r = \frac{dQ}{dm}$	$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_{кр}}$

У таблиці А.9 наведені температури та відповідні питомі теплоти фазових переходів першого роду для деяких речовин.

До фазових переходів першого роду належать плавлення, випаровування, кристалізація, алотропні перетворення тощо.

Існують інші типи перетворень, які називають фазовими переходами другого, третього і т. д. родів. Так, зміна кристалічної модифікації не супроводжується поглинанням (вивільненням) теплоти. Такі перетворення називають **фазовими переходами другого роду**.

Під час фазових переходів другого роду густина і термодинамічні функції змінюються неперервно, а похідні цих функцій за фізичними параметрами системи (теплоємність, стисливість тощо) змінюються стрибкоподібно.

Прикладом фазових переходів другого роду є перехід заліза з феромагнітного стану в парамагнітний, перехід металів у надпровідний стан, упорядкування у сплавах і т. ін.

Відзначимо, що для фазового переходу першого роду характерні явища переохолодження і перегріву.

**Перегрівом** називають нагрівання конденсованої фази до температури, вищої за точку фазового переходу при заданому тиску.

**Переохолодженням** називають охолодження речовини нижче температури фазового переходу в інший агрегатний стан (фазу).

Переохолодження та перегрів можуть бути обумовлені відсутністю зародків конкуруючої фази.

Уповільнення процесів утворення і збільшення зародків при переохолодженні використовують у виробництві скла, аморфних металів, при закалюванні сталі та інших сплавів.

## 8.2 ПОТРІЙНА ТОЧКА

Відомо, що існують такі умови температур і тисків, при яких речовина може перебувати у рівновазі у різних фазах, тобто одночасно перебувати у різних агрегатних станах. У стані рівноваги повний об'єм системи (рідина+газ) може бути довільним. Навпаки, температура переходу і тиск насиченої пари  $p_s$  залежать одне від одного.

Співвідношення

$$p_s = p_s(T)$$

відображає криву рівноваги рідина – газ (**криву тиску насиченої пари**) як функцію від температури.

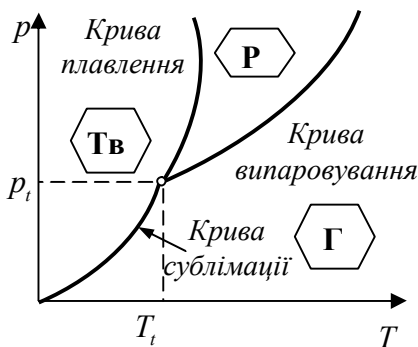


Рисунок 8.3 – Діаграма станів (позначення відповідають: **Р** – рідкому стану; **Тв** – твердому тілу; **Г** – газу)

Рівновага тверде тіло – рідина описується подібною кривою, **кривою плавлення**. Для рівноваги тверде тіло – газ маємо **криву сублимації**. Ці криві з'єднуються в одній точці площини  $(p, T)$ , у **потрійній точці**  $p_t, T_t$  (див. рис. 8.3), де всі три фази тієї самої речовини (тверда, рідка і газ або рідка і дві тверді, або три тверді фази) перебувають у рівновазі. Це можливо тільки при певних значеннях температури і тиску.

Криві плавлення, випаровування і сублімації поділяють координатну площину  $p-T$  на три області: твердої фази, рідини і газу.

Діаграма стану дозволяє визначити, які перетворення відбуваються з речовиною в різних процесах.

### **ЗАУВАЖЕННЯ**

Оскільки потрібну точку води  $T_t$  можна визначити з точністю, яка значно перевищує точність визначення точки плавлення  $T_p$ , то для побудови міжнародної шкали температур беруть за основу потрібну точку  $T_t$ :

$$T_p = T_t - 0,0100^\circ C .$$

Відносно потрібної точки нуль термодинамічної шкали температур дорівнює  $-273,16^\circ C$  (у той час стосовно точки плавлення (танення льоду) він дорівнює  $-273,15^\circ C$ ).

## 8.3 ПОЛІМОРФІЗМ. ПОЛІМОРФНІ ПЕРЕХОДИ

У деяких випадках та сама тверда речовина може існувати у двох або кількох кристалічних формах у межах тієї самої температурної області. У такому випадку мова йде про **алотропічні** або **поліморфні** модифікації цієї речовини. Перехід від однієї структури до іншої відбувається, як правило, при певній температурі (зовнішній тиск залишається сталим). Цю температуру називають **температурою поліморфного перетворення**.



Рисунок 8.4 – Крива охолодження заліза

Розглянемо поліморфні перетворення на прикладі заліза (рис. 8.4). При температурі  $< 770^\circ\text{C}$  залізо має об'ємноцентровану кубічну решітку (ОЦК) і являє собою метал з феромагнітними властивостями ( $Fe-\alpha$ ). Це є наслідком

однорідної спонтанної намагніченості окремих ділянок (доменів) заліза. Підвищення температури приводить до послаблення феромагнетизму, при температурі  $770^\circ\text{C}$  (точка Кюрі) феромагнітні властивості заліза зникають зовсім, і метал стає парамагнітним ( $Fe-\beta$ ). При цьому його кристалічна будова не змінюється. При температурі  $906^\circ\text{C}$  відбувається поліморфне перетворення, при якому решітка кристала переходить від об'ємноцентрованої кубічної структури до

гранецентрованої кубічної структури (ГЦК) зі збільшенням ребра куба ( $Fe-\gamma$ ).

При температурі  $1401^{\circ}C$  відбувається новий поліморфний перехід, і утворюється ( $Fe-\delta$ ) з об'ємно-центрованою кубічною решіткою, яка залишається стабільною модифікацією стабільного заліза при високих температурах аж до плавлення ( $1539^{\circ}C$ ).

## 8.4 ВИПАРОВУВАННЯ

Процес випаровування полягає у тому, що молекула виходить з об'єму, який зайнятий речовиною у рідкому або твердому стані, і переходить у газоподібний стан. Але молекула може вийти назовні лише тоді, коли вона подолає сили зчеплення. Отже, назовні можуть вийти лише ті молекули, кінетична енергія яких є найбільшою. Тобто речовину залишають тільки «гарячі» молекули. Це означає, що під час випаровування температура речовини знижується. Для того щоб випаровування відбувалося при сталій температурі, до рідини необхідно підводити теплоту. Кількість теплоти, яку необхідно затратити для переведення у пару одиниці маси речовини при сталій температурі, називають **прихованою питомою теплотою випаровування**. Графік залежності прихованої теплоти випаровування від температури наведений на рис. 8.5.

Одночасно з процесом випаровування відбувається зворотний процес – конденсація. Суть його полягає у тому, що внаслідок хаотичності руху молекули пари можуть переходити у рідину. Оскільки процеси випаровування і конденсації відбуваються одночасно, то в закритій посудині рідина має набути стану **динамічної рівноваги**, коли кількість молекул, які залишають рідину, дорівнює кількості молекул, які у неї повертаються. **Насичена пара** – це пара,



що перебуває у стані термодинамічної рівноваги з конденсованою фазою (рідиною, твердим тілом). Для рідини з певною температурою рівновага можлива тільки при певному значенні густини пари. Тиск, який відповідає даній рівноважній густині, називається **пружністю насиченої пари**. Пружність насиченої пари зростає з підвищенням температури.

Крім рідин, можуть випаровуватися і тверді тіла, минаючи при цьому рідкий стан. Процес переходу твердих тіл безпосередньо у газовий стан називається **сублімацією**. Вона є можливою у всьому інтервалі температур і тисків існування твердої та газоподібної фаз.

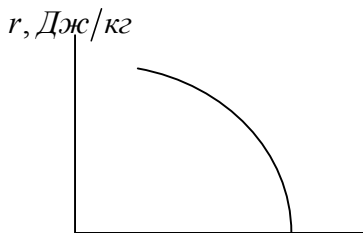


Рисунок 8.5 – Температурна залежність прихованої теплоти випаровування

Сублімація, як і випаровування, – це фазовий перехід першого роду, тому вона характеризується теплою сублімації. Значення теплоти сублімації деяких речовин при кімнатній температурі наведені у таблиці 8.2.

Таблиця 8.2 – Тепло сублімації твердих тіл при кімнатній температурі

Метали	Теплота сублімації, <i>кДж/моль</i>	Метали	Теплота сублімації, <i>Дж/моль</i>
Cs	78,8	Ti	352
Zn	114,8	Co	389,67
Cu	305,9	Mo	536,3
Be	314,25	W	879,9

Цікаве явище можна спостерігати під час випаровування речовини з різних граней кристала. Виявляється, що швидкість випаровування з цих граней є неоднаковою.

### 8.5 КИПІННЯ РІДИН

**Кипіння** – це процес переходу рідини у пару, при якому утворюються структурні елементи: бульбашки, плівки та струмені пари.

Кипіння можливе у всьому інтервалі рівноваги рідини з парою. Але під певним зовнішнім тиском воно починається при певній температурі залежно від рідини. Температуру, при якій відбувається кипіння рідини при сталому тиску (наприклад, атмосферному), називають **температурою кипіння**. З підвищенням зовнішнього тиску температура кипіння зростає.

При критичному тиску вона збігається з критичною температурою, яка визначає найвищу можливу температуру кипіння даної рідини.

Температура кипіння залишається сталою протягом усього часу кипіння, тобто до часу переходу усієї рідини у пару. Це означає, що під час кипіння вся теплота, яка надається рідині, витрачається на роботу випаровування, тобто дорівнює прихованій теплоті випаровування. Таким чином, кипіння – це **фазовий перехід першого роду**.

Температура кипіння речовини при атмосферному тиску вважається однією з основних фізико-хімічних характеристик хімічно чистої речовини.

Температури кипіння деяких речовин при атмосферному тиску наведені у таблиці 8.3.

Таблиця 8.3 – Температури кипіння деяких речовин при атмосферному тиску

Речовина	Температура, $T, ^\circ C$	Речовина	Температура, $T, ^\circ C$
Гелій	-268,5	Ртуть	357,2
Водень	-252,6	Калій	760
Ефір	35	Кальцій	1482
Вода	100	Олово	2270

Температура кипіння будь-якої рідини дорівнює температурі, при якій тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. У таблиці 8.4 наведена залежність температури кипіння води від тиску. Справді, кипіння полягає в утворенні бульбашок, які наповнені насиченою парою. Коли тиск насиченої пари у бульбашці менший за зовнішній, то вона не вийде на поверхню рідини, а сплющиться, бо пара в ній сконденсується.

Таблиця 8.4 – Залежність температури кипіння води від тиску

$p,$ <i>мм рт.ст.</i>	Температура $T, ^\circ C$	$p,$ <i>мм рт.ст.</i>	Температура $T, ^\circ C$
10	11,2	700	97,7
100	51,6	760	100
406	83,3	800	101,4

Розрізняють **об'ємне** та **поверхневе кипіння**. Під час об'ємного кипіння відбувається утворення парових бульбашок усередині маси рідини, яка перебуває у перегрітому (метастабільному) стані. При цьому температура перегрітої рідини більша за температуру кипіння ( $T_{\text{рід}} > T_{\text{кип}}$ ).

Таке кипіння реалізується у так званих апаратах об'ємного скипання, ефективних для знешкодження та утилізації агресивних рідин.

**Поверхнєве кипіння** – це пароутворення на поверхні нагріву, температура якої більша за температуру кипіння ( $T_{нов} > T_{кип}$ ).

Таке кипіння можливе і у випадку, коли температура основної маси рідини  $T_{рід} < T_{кип}$ , але біля поверхні нагріву утворився пограничний шар рідини, перегрітий до температури, більшої за температуру кипіння.

Основними видами поверхневого кипіння є **бульбашкове** і **плівкове**. **Бульбашкове кипіння** виникає на мікрозападинах поверхні нагріву, яка змочується рідиною, при помірних теплових потоках. Завдяки циркуляції рідини, що безпосередньо контактує з поверхнею нагріву, забезпечується висока інтенсивність тепловіддачі.

**Плівкове кипіння** виникає на поверхнях нагріву, які не змочуються рідиною (наприклад, кипіння ртуті у скляній посудині). При такому кипінні уся поверхня нагріву обволікається тонкою паровою плівкою.

Вищерозглянуті види кипіння можуть існувати як окремо, так і бути послідовними фазами процесу кипіння.

Як зазначалося вище, рідина випаровується у всьому температурному діапазоні існування. Але залежно від температури при даному тиску процес випаровування відбувається по-різному. Розглянемо це явище детальніше.

Коли рідину у відкритій посудині нагрівати, то її температура підвищується, а інтенсивність випаровування зростає. Це означає, що теплота, яка витрачається на нагрівання рідини, частково йде на приховану теплоту випаровування, а частково – на підвищення температури рідини. При певній температурі рідина випаровується не лише з поверхні, а в усьому об'ємі, тобто всередині рідини утво-

рюються бульбашки пари. Наявність бульбашок свідчить про утворення нової поверхні поділу між двома фазами: рідкою та газоподібною.

Основною ознакою кипіння є утворення та збільшення парових бульбашок. Бульбашки, які утворилися збільшуються тільки у тому разі, коли тиск пари у них дещо перевищує суму зовнішнього тиску, тиску вищерозміщеного шару рідини та капілярного тиску, обумовленого кривизною поверхні бульбашок. Для створення у бульбашках необхідного тиску пара та рідини, які їх оточують і перебувають із нею у тепловій рівновазі, повинні мати температуру вищу за температуру кипіння. Досягнувши певного розміру, вони впливають на поверхню рідини, де руйнуються, і пара з них виходить у простір над рідиною. Починається процес кипіння.

У киплячій рідині встановлюється певний розподіл температури. Біля поверхонь нагрівання (стінок посудини, труб і т. ін.) рідина є помітно **перегрітою** ( $T_{pid} > T_{kun}$ ). Значення перегрівання залежить від фізико-хімічних властивостей як власне рідини, так і граничних твердих поверхонь. Рідини, ретельно очищені та позбавлені розчинених газів (повітря), можна під час виконання особливих заходів безпеки перегріти на десятки градусів без закипання. Величина перегріву визначається тепловими флуктуаціями густини, оскільки при певних розмірах вони можуть стати зародками бульбашок пари.

Коли така перегріта рідина нарешті закипає, то процес кипіння відбувається дуже бурхливо і супроводжується розбризкуванням рідини, гідравлічними ударами, іноді навіть руйнуванням посудини. Теплота перегрівання витрачається на пароутворення, тому рідина швидко охолоджується до температури насиченої пари, з якою вона перебуває у рівновазі.

Можливість значного перегрівання чистої рідини без кипіння пояснюється труднощами виникнення початкових маленьких бульбашок (зародків). Їх утворенню заважає значне взаємне притягання молекул у рідині.

Інакшим є випадок, коли рідина містить розчинені гази та різні тверді частинки. У такому випадку навіть незначне перегрівання (на десяті частки градуса) викликає стійке і спокійне кипіння.

Основні центри пароутворення містяться в точках поверхонь нагрівання, де є малесенькі пори з адсорбованим газом, а також різні неоднорідності, які зменшують зчеплення рідини з поверхнею.

На процес утворення бульбашок пари можна впливати за допомогою тиску, звукових хвиль, іонізації. Зокрема, саме на принципі закипання мікрооб'ємів перегрітої рідини від іонізації зарядженими частинками працює бульбашкова камера, за допомогою якої можна реєструвати радіоактивне випромінювання.

Кипіння – це одне з фундаментальних явищ, яке використовується в різноманітних технологічних процесах. У технологічних процесах використовуються обидва види поверхневого кипіння. Наприклад, плівкове кипіння реалізується при рідинному загартуванні металевих виробів. Проектування теплообмінних апаратів із примусовим завданням теплового потоку виконується з розрахунку на бульбашковий режим кипіння теплоносія. Виникнення плівкового кипіння, наприклад, при зменшенні тиску, може спричинити аварійну ситуацію.

Використовуються процеси кипіння також у хімічній технології, харчовій промисловості, при виробництві та розділенні скраплених газів, для охолодження елементів електронної апаратури і т. ін.

Теплова віддача у режимі бульбашкового кипіння є одним із найефективніших способів охолодження. Він за-

стосовується в атомних реакторах для охолодження реактивних двигунів. Найпоширеніше застосування має бульбашкове кипіння у сучасних парових котлах на теплових електростанціях для отримання пари з високими показниками тиску і температури.

## 8.6 ПЛАВЛЕННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

**Плавлення** – це перехід речовини з твердого стану в рідкий, це **фазовий перехід першого роду**. Для того щоб тверде тіло розплавилася, до нього необхідно підвести теплоту. Вона витрачається, по-перше, на нагрівання тіла до температури плавлення, по-друге, при температурі плавлення теплота витрачається на послаблення міжатомного зв'язку та руйнування кристалічної структури.

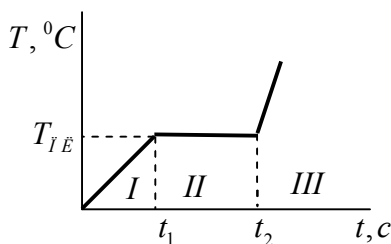


Рисунок 8.6 – Плавлення твердого

Тіла: I – тверде тіло; II – тверде тіло + рідина; III – рідина

*Ga, Bi, Sb* тощо), температура плавлення з підвищенням тиску знижується.

Уявлення про величину питомої теплоти і температури плавлення, а також питому теплоту випаровування деяких речовин дає таблиця 8.5.

При плавленні більшості твердих тіл їх об'єм збільшується. Для таких речовин температура плавлення з підвищенням тиску зростає.

У разі, коли плавлення супроводжується зменшенням об'єму (наприклад, для льоду, чавуну,

Як бачимо, теплота випаровування значно перевищує теплоту плавлення. Це означає, що перехід твердий стан – рідкий здійснюється при меншій затраті енергії, ніж перехід рідина – газ. Отже, у першому випадку фазовий перехід приводить до меншої перебудови речовини, ніж у другому.

Таблиця 8.5 – Температури плавлення та питомі теплоти плавлення і пароутворення деяких речовин

Речовина	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Питома теплота плавлення, $\text{Дж/кг}$	Питома теплота пароутворення, $\text{Дж/кг}$
Na	97,8	2613	86696
Zn	419,5	7413	116466
Hg	-38,9	2316	59640
Al	660	10584	292320
Bi	271,3	11411	17934
Pb	327,4	4788	193200

Потрібно відзначити, що при сталій температурі, яка визначається зовнішнім тиском і природою речовини, плавляться лише прості (одноатомні) речовини. Плавлення сплавів здійснюється у певному температурному діапазоні. Температура плавлення сплаву поступово змінюється від температури плавлення однієї складової до – іншої.



## 8.7 НАДТЕКУЧИСТЬ

До фазових переходів другого роду належить перехід рідкого гелію у надтекучий стан. **Надтекучість** – це властивість рідкого гелію протікати без тертя крізь капіляри та вузькі щілини.

Гелій – єдина на Землі речовина, яка під звичайними тисками перебуває у рідкому стані навіть при температурах, близьких до абсолютного нуля. У рідкий стан гелій переходить при  $T = 4,22 \text{ K}$  і атмосферному тиску. У 1922 р. Камерлінг – Оннес, виявив, що скраплений гелій проявляє дивовижні властивості. Налитий у пробірку, він у ній не втримується, а перетікає через край, піднімаючись по стінках і капає з її нижнього кінця. Якщо ту саму пробірку занурити у ванну з гелієм, то рідина починає перетікати доти, доки рівні у пробірці та у ванні не зрівняються.

При  $T = 2,19 \text{ K}$  у ньому відбувається фазовий перехід другого роду у надтекучий стан. У 1932 р. А. Кеєз та В. Клаузіус визначили, що при цій температурі теплоємність рідкого гелію зазнає аномальної зміни (рис. 8.7).

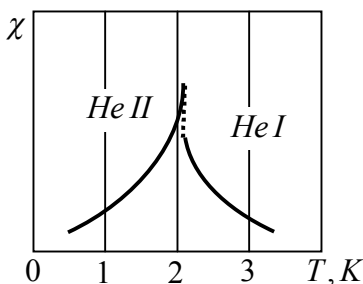


Рисунок 8.7 – Залежність теплопровідності гелію від температури в області  $2 \text{ K}$

Графік теплоємності в околі  $T = 2,19 \text{ K}$  нагадує грецьку букву  $\lambda$ . Тому температуру, при якій відбувається аномальна зміна теплоємності, називають  $\lambda$ -точкою.  $\lambda$ -точка розділяє гелій на дві фази, які названо *He I* (при  $T > 2,19 \text{ K}$ ) і *He II* (при  $T < 2,19 \text{ K}$ ). Фізичні властивості, зокре-

ма в'язкість, рідкого гелію вивчав П. Л. Капиця. У 1938 р. він виявив, що *He II* протікає через щілини без в'язкості.

*He II* характеризується надзвичайно високою теплопровідністю, у мільйони разів вищою за теплопровідність *He I* і у 200 разів більшою за теплопровідність міді при кімнатній температурі.

Надтекучість гелію пояснюється квантовими ефектами. Л. Ландау (1941 р.) припустив, що *He II* містить дві компоненти, які проявляють себе тільки при течії рідини. Розділити їх неможливо, це не суміш, а дві форми руху – нормального і надтекучого. При прямуванні температури до абсолютного нуля гелій стає повністю надтекучим. Надтекуча компонента не переносить тепло. Така дворідинна модель дозволила не тільки пояснити парадокси, пов'язані з теплоємністю і теплопровідністю *He II*, але й передбачити ряд ефектів, які пізніше були виявлені експериментально.

При виникненні різниці температур у гелії починається рух нормальної і надтекучої компонент назустріч одна одній (оскільки уся маса гелію перебуває у спокої). Тепло переносить тільки нормальна компонента, швидкість якої внаслідок рухомості рідини та відсутності тертя з боку надтекучої компоненти значно більша за швидкість звичайної теплопередачі. Вузкий капіляр, по якому витікає із посудини *He II*, пропускає тільки надтекучу компоненту. Маса гелію у посудині зменшується, а кількість тепла не змінюється. Таким чином, рідина, що залишається у пробірці, нагрівається.

Розвиток методів отримання наднизьких температур і способів розділення ізотопів природного гелію дозволив отримати у чистому вигляді рідкий ізотоп гелію –  ${}^3_2\text{He}$ . Виявилось, що він набуває властивостей надтекучості при температурі  $T = 0,00265 \text{ K}$  і тиску близько 34 атмосфер.

## 8.8 УПОРЯДКУВАННЯ СПЛАВІВ

Важливим прикладом фазового переходу II роду є **упорядкування сплавів**. Явище впорядкування було відкрито у 1914 р. М. С. Курнаковим під час вивчення сплавів золота і міді. При високих температурах золото з міддю утворюють неперервний ряд твердих розчинів, а при низьких у цих сплавах відбувається фазове перетворення. Виявляється, що електроопір сплавів  $Cu_3Au$  і  $CuAu$  під час їх відпалу зменшується у 2-3 рази.

Для розуміння явища впорядкування повернемося до понять **дальнього і ближнього порядку**. **Дальнім порядком** називають наявність просторової кореляції мікроструктури речовини в межах усього макроскопічного зразка. **Ближній порядок** має обмежений радіус кореляції. Стан речовини, який характеризується наявністю дальнього порядку, називається **упорядкованою фазою**, а стан, у якому дальній порядок відсутній, – **невпорядкованою фазою**.

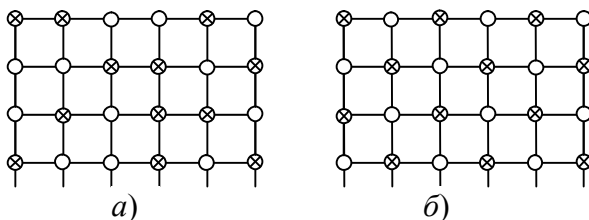


Рисунок 8.8 – До пояснення явища впорядкування:

а) неупорядкована фаза; б) впорядкована фаза;

⊗ – атоми  $Cu$ , ○ – атоми  $Zn$

Розглянемо сплав (твердий розчин), який містить однакові кількості  $Cu$  та  $Zn$ , має просту кубічну решітку. При високих температурах внаслідок дифузії у вузлах цієї

решітки містяться з однаковою вірогідністю атоми *Cu* або *Zn* (рис. 8.8 а) (невпорядкована фаза). При зменшенні температури атоми *Cu* і *Zn* утворюють правильне розміщення (упорядкована фаза, рис. 8.8 б).

Таким чином, **упорядкування сплавів** – фазовий перехід II роду із стану зі статично рівномірним розміщенням атомів по вузлах кристалічної решітки в упорядкований стан із розміщенням атомів різного роду по певних кристалографічних вузлах.

Кількісним параметром упорядкування є **параметр порядку**. За параметр порядку беруть відхилення питомої густини вірогідності перебування атома від її середнього значення. Наприклад, у рідині вірогідність перебування атома у точці з просторовою координатою  $r$  (питома густина вірогідності) дорівнює середньому значенню цієї густини, отже, параметр упорядкування дорівнює нулю, тобто упорядкування відсутнє.

На ступінь упорядкування впливає температура. З підвищенням температури він зменшується, оскільки зростає інтенсивність теплового руху атомів. При певних температурах, які є різними для різних сплавів, упорядкування зникає. Температура, при якій зникає упорядкування, називається **температурою**, або точкою, **Курнакова**.

Нижче температури фазового переходу упорядкування відбувається поступово. Повне упорядкування можливе тільки при абсолютному нулі, оскільки тепловий рух порушує порядок.

Структуру упорядкованих сплавів називають **надструктурою**. Досліджувати її можна за допомогою рентгенографічного методу, оскільки він дозволяє визначити ступінь порядку.

Серед різних матеріалів, які використовує людина, сплави продовжують займати одне з провідних місць.

У процесі вивчення упорядкування було виявлено, що при загартовуванні таких сплавів виникає мікроструктура, яку назвали **суперсплавами**. Суперсплави мають значну міцність та жаростійкість, що робить їх важливими об'єктами для використання в авіації та космічній техніці.

### ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1 Фази. Одно- та багатофазні системи.
- 2 Фазові переходи. Температура переходу. Точка переходу.
- 3 Питома теплота фазового переходу. Фазові переходи першого роду.
- 4 Фазові переходи другого роду.
- 5 Перегрів та переохолодження.
- 6 Потрійна точка.
- 7 Поліморфні переходи.
- 8 Випаровування. Прихована питома теплота випаровування.
- 9 Явище кипіння.
- 10 Температура кипіння та її залежність від зовнішнього тиску.
- 11 Види кипіння.
- 12 Плавлення твердих тіл.
- 13 Явище надтекучості.
- 14 Упорядкування сплавів.
- 15 Надструктура та суперсплави.

## 9 ОСНОВИ СИНЕРГЕТИКИ

Всесвіт містить безліч різних систем. І тільки деякі з них можна трактувати як закриті. Більшість реальних систем є відкритими. Це означає, що вони обмінюються енергією, речовиною та інформацією з навколишнім середовищем. Зокрема, до таких систем належать біологічні та соціальні системи.

У 70-ті рр. ХХ ст. почала активно розвиватися теорія складних систем, які самоорганізуються. Дослідження у галузі нелінійного математичного моделювання складних відкритих систем привели до народження **синергетики** – нового потужного міждисциплінарного наукового напрямку в сучасному природознавстві. Термін «синергетика» (від грецького *synergetike* – «співробітництво, спільна дія») увів німецький фізик Г. Хакен для того, щоб підкреслити роль колективної поведінки підсистем, які утворюють систему.

Синергетика займається вивченням систем, які містять велику кількість підсистем, різної природи (електронів, атомів, молекул, клітин, нейронів, механічних елементів, органів тварин, людей, транспортних засобів і т. ін.) та з'ясуванням того, як взаємодія таких підсистем призводить до появи просторових, часових або просторово-часових структур у макроскопічному масштабі.

Світ нелінійних систем, що самоорганізуються, є набагато різноманітнішим, ніж закритих, лінійних систем. Разом із тим «нелінійний світ» складніше моделювати. Синергетика відкриває для точного, кількісного, математичного дослідження такі якості світу, як його нестабільність, різноманітність шляхів зміни і розвитку, розкриває умови існування та стійкого розвитку складних структур, дозволяє моделювати катастрофічні ситуації і т. ін.

Методами синергетики було здійснене моделювання багатьох складних систем, що самоорганізуються: від морфогенезу в біології і деяких аспектів функціонування мозку до флатера крила літака, від молекулярної фізики та автоколивальних процесів у хімії до еволюції зірок і космологічних процесів, від електронних приладів до формування суспільної думки та демографічних процесів.

Таким чином, синергетика – це нова узагальнююча наука, яка вивчає основні закони самоорганізації складних систем. Вона містить такі області, як нелінійна динаміка, хаос, фрактали, катастрофи, біфуркації, хвилі, солітони, польові ефекти і т. ін. Стрімке зростання популярності синергетики пояснюється тим, що вона стає мовою міждисциплінарного спілкування, яка дозволяє зрозуміти одне одного і математикам, і фізикам, і хімікам, і біологам, і психологам та ін., незважаючи на те, що кожний із них розуміє синергетичні моделі по-різному.

### 9.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНЕРГЕТИЧНИХ СИСТЕМ

**Самоорганізація**, за визначенням Хакена, – це «спонтанне утворення високоупорядкованих структур із зародків і навіть хаосу», самочинний перехід від неупорядкованого стану до упорядкованого за рахунок спільної, кооперативної дії багатьох підсистем. Таким чином, **синергетика** – це теорія самоорганізації відкритих дисипативних нелінійних систем.

Основними властивостями систем, що самоорганізуються, є відкритість, нелінійність, дисипативність. Розглянемо ці поняття.

### 9.1.1 ВІДКРИТІСТЬ

Об'єкт вивчення класичної термодинаміки – закриті системи, тобто системи, які не обмінюються із середовищем ні речовиною, ні енергією, ні інформацією. Саме для закритих систем були сформульовані закони термодинаміки. Відповідно до першого закону у закритій системі енергія зберігається, хоча і може набирати різних форм. Нагадаємо, що центральним поняттям термодинаміки є поняття ентропії. Другий закон термодинаміки свідчить, що в замкнутій системі ентропія не може зменшуватися, а лише зростає доти, доки не досягне максимуму. Відповідно до другого закону термодинаміки запас енергії у Всесвіті зменшується, а весь Всесвіт неминуче наближається до «теплової смерті». Хід подій у Всесвіті неможливо повернути назад, щоб перешкодити зростанню ентропії.

Разом із тим уже у другій половині ХІХ ст., і особливо у ХХ ст. біологія, насамперед теорія еволюції Дарвіна, переконливо показала, що еволюція живої природи не приводить до зниження рівня організації та зменшення різноманітності форм матерії. Скоріше, навпаки, спостерігається розвиток у протилежному напрямку – від простого до складного, від нижчих форм організації до вищих, від меншої організації до більшої. Тобто з часом Всесвіт і суспільство стають усе більш складноорганізованими. Спроби узгодити другий закон термодинаміки з висновками біологічних і соціальних наук довгий час були безуспішними. Класична термодинаміка не могла описувати закономірності відкритих систем. І тільки з переходом природознавства до вивчення відкритих систем з'явилася така можливість.

**Відкриті системи** – це такі системи, які підтримуються в певному стані за рахунок безперервного обміну з навколишнім середовищем речовиною, енергією або інфо-



рмацією. Постійне надходження речовини, енергії або інформації є необхідною умовою існування нерівноважних станів на протигагу замкнутим системам, які неминуче прагнуть (відповідно з другим законом термодинаміки) до однорідного рівноважного стану. **Відкриті системи** – це системи необоротні, у них важливим є фактор часу.

У відкритих системах ключову роль – поряд із закономірними і необхідними – мають випадкові фактори, флуктуаційні процеси. **Флуктуаціями** називають випадкові відхилення фізичних величин від середнього значення. Іноді флуктуація може стати настільки сильною, що існуючий порядок руйнується.

### 9.1.2 НЕЛІНІЙНІСТЬ

Усе класичне природознавство передусім базується на лінійній основі – однаковим змінам однієї незалежної величини мають обов'язково відповідати однакові зміни у залежній величині.

Найбільш істотні властивості природи не є лінійними. При плавній зміні параметрів нелінійної системи її стан і властивості можуть кардинально змінюватися стрибками. Поняття нелінійності взяте з математики. Нелінійні рівняння мають кілька якісно різних розв'язань. Фізичний зміст нелінійності відповідає безлічі шляхів еволюції нелінійної системи, яка описується цими рівняннями.

Коли і яка випадковість реалізується визначає вид загального перебігу подій. Це впливає із стану нестійкості відкритої нелінійної системи. Таким чином, нелінійне середовище є чутливим до невеликих флуктуацій, які посилюються механізмом позитивного **зворотного зв'язку**. Система впливає на своє середовище так, що в середовищі виробляються деякі умови, які, у свою чергу, обумовлюють зміни у самій цій системі (наприклад, у ході хімічної

реакції або якогось іншого процесу виробляється фермент, наявність якого стимулює виробництво його самого).

У всіх галузях природознавства нелінійність явищ є «глибокофункціональною». Нелінійність у фізиці – це різного роду зворотні зв'язки та ефекти, яким немає місця в більш грубій лінійній теорії. У хімії нелінійність проявляється у зворотних зв'язках тонких механізмів реакцій. У біології нелінійність еквівалентна здатності до виживання і еволюції. Тільки сильна нелінійність дозволяє біологічним системам охопити величезний діапазон життєво важливих впливів середовища у процесі адаптації та боротьби за існування.

### 9.1.3 ДИСИПАТИВНІСТЬ

Відкриті нерівноважні системи при активній взаємодії із зовнішнім середовищем можуть набути особливого динамічного стану – дисипативності, яку можна визначити як своєрідний макроскопічний прояв процесів, що проходять на мікрорівні. Дисипація (від лат. «розсіювання») – це перехід частини енергії упорядкованих процесів в енергію неупорядкованих процесів (теплоту). Нерівноважне проходження безлічі мікропроцесів призводить на макрорівні до результату, який якісно відрізняється від того, що відбувається з кожним окремим мікроелементом системи. Завдяки дисипативності в нерівноважних системах можуть спонтанно виникати нові типи структур, відбуватися переходи від хаосу та безладу до порядку і організації, виникати нові динамічні стани матерії.

Дисипативність проявляється в різних формах: у здатності «забувати» деталі деяких зовнішніх впливів, у «природному доборі» серед безлічі мікропроцесів, який руйнує те, що не відповідає загальній тенденції розвитку; у коге-

рентності (погодженості) мікропроцесів, що встановлює їх якийсь загальний темп розвитку, і т. ін.

Поняття дисипативності тісно пов'язане з поняттям **параметрів порядку**. Системи, що самоорганізуються, – це надзвичайно складні відкриті системи, які характеризуються величезним числом ступенів вільності. Однак далеко не всі ступені вільності системи є однаково важливими для її функціонування. Із часом у системі виділяється невелика кількість керівних ступенів вільності, до яких «підбудовуються» інші. Такі основні ступені вільності системи отримали назву **параметрів порядку**. Важливим є те, що співвідношення, які зв'язують параметри порядку, набагато простіші, ніж математичні моделі, що детально описують усю нову систему. Тому визначення параметрів порядку – одне з найважливіших завдань при конкретному моделюванні систем, що самоорганізуються.

### 9.2 ЗАКОНОМІРНОСТІ САМООРГАНІЗАЦІЇ

Головна ідея синергетики – це ідея про принципову можливість спонтанного виникнення порядку і організації з безладу та хаосу внаслідок процесу самоорганізації. Вирішальним фактором самоорганізації є утворення петлі позитивного зворотного зв'язку системи і середовища. При цьому система починає самоорганізовуватися та протистоїть тенденції її руйнування середовищем. Наприклад, у хімії таке явище називають **автокаталізом**. Як показали дослідження останніх десятиліть у галузі молекулярної біології, петлі позитивного зворотного зв'язку (разом з іншими зв'язками – взаємний каталіз, негативний зворотний зв'язок і т. ін.) становлять саму основу життя.

Становлення самоорганізації багато у чому визначається характером взаємодії випадкових і необхідних факторів системи та її середовища. Система самоорганізується

не неминує. Самоорганізація переживає і переломні моменти – **точки бифуркації**. Бифуркацією називають набуття нової якості динамічної системи при невеликій зміні її параметрів. Поблизу точок бифуркації у системах спостерігаються значні флуктуації, роль випадкових факторів різко зростає.

У переломний момент самоорганізації принципово невідомо, у якому напрямку буде відбуватися подальший розвиток: чи стане стан системи хаотичним, чи вона перейде на новий, більш високий рівень упорядкованості і організації. У точці бифуркації система немов «вагається» перед вибором того чи іншого шляху організації, шляху розвитку. У такому стані невелика флуктуація (момент випадковості) може послужити початком еволюції (організації) системи в деякому певному (і часто несподіваному або просто малоймовірному) напрямку, одночасно відтинаючи при цьому можливість розвитку в інших напрямках.

Як виявилось, перехід від хаосу до порядку цілком піддається математичному моделюванню. Більше того, у природі існує не так вже й багато універсальних моделей такого переходу. Якісні переходи у різних сферах дійсності (у природі і суспільстві – його історії, економіці, демографічних процесах, духовній культурі та ін.) іноді підпорядковуються тому самому математичному сценарію.

Синергетика переконливо показує, що навіть у неорганічній природі існують класи систем, здатних до самоорганізації. Історія розвитку природи – це історія утворення усе складніших складних нелінійних систем. Такі системи забезпечують загальну еволюцію природи на всіх рівнях її організації – від нижчих і найпростіших до вищих та найскладніших (людина, суспільство, культура).

### 9.3 ПРИКЛАДИ СИНЕРГЕТИЧНИХ СИСТЕМ

Розглянемо приклади систем, до яких виявляються застосовними синергетичні підходи.

**Фізика.** Синергетичні методи є застосовними до всіх фазових переходів у фізичних системах, що перебувають у термодинамічній рівновазі, до роботи лазера, тунельних діодів і т. ін.

Наприклад, у плазмі можуть спостерігатися різні види упорядкування під впливом магнітного поля. Це конвективні комірки на Сонці (рис. 9.1). Речовина в конвективній зоні нагадує бульйон у киплячому казані. Весь об'єм зони розбивається на конвективні комірки, у центральній частині яких гаряча речовина піднімається нагору, а на периферії більш холодна – і, отже, більш важка – опускається вниз. Очевидно, конвективна зона містить кілька ярусів конвективних комірок. Зовнішні комірки виносять речовину вже безпосередньо до фотосфери, що дозволяє спостерігати їх у вигляді гранул.

**Хімія.** Самоорганізація може відбуватися й у хімічних системах. Особливий інтерес для синергетики становлять явища, що супроводжуються утворенням макроскопічних структур. Наприклад, реакції Белоусова – Жаботинського.

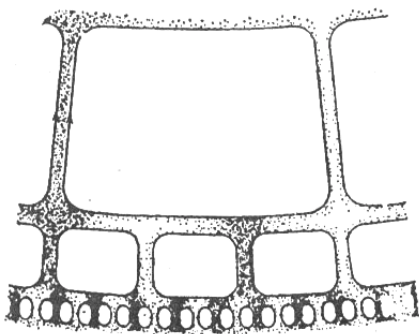


Рисунок 9.1 – Ієрархія конвективних комірок на Сонці

**Біологія.** Тваринний світ дає нам величезну кількість упорядкованих структур. Тут ніщо не відбувається без кооперації окремих частин на високому рівні. Найбільш доступними для синергетичного вивчення є динамі-

ка популяцій і еволюція.

Еволюцію можна розглядати як утворення усе нових і нових макроскопічних структур. Моделі еволюції ґрунтуються на математичному формулюванні принципу Дарвіна з урахуванням мутаційних процесів.

**Теорія обчислювальних систем.** У цій галузі синергетика відповідає на запитання: як скомпонувати елементи обчислювальної машини, щоб система функціонувала нормально, подібно до того, як природа розв'язала проблему побудови надійних систем із ненадійних елементів.

**Економіка.** Макроскопічні ситуації, що відбуваються в економіці, часом мають драматичний характер. Типовий приклад: перехід від повної зайнятості населення до неповної. Зміна деяких параметрів управління, таких, як переорієнтація капіталовкладень зі збільшення випуску продукції на удосконалення виробництва, може привести до нового стану економіки, тобто до неповної зайнятості. Коливання між цими двома станами спостерігалися і можуть бути пояснені методами синергетики. Іншим прикладом розвитку макроскопічних систем може бути еволюція суспільства від аграрного до індустріального. Застосування синергетичних методів до прогнозування процесів розвитку економіки вже зараз дозволяє одержати задовільні результати.

**Екологія.** Різкі зміни в макроскопічних масштабах спостерігаються в екології: збільшення забруднення навколишнього середовища на кілька відсотків може призвести і призводить до вимирання цілих популяцій.

**Соціологія.** Дослідження соціологів переконливо свідчать, що формування «суспільної думки» – колективне явище. Це, наприклад, експерименти С. Еша.

**ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

- 1 Дайте визначення синергетики.
- 2 Що таке самоорганізація?
- 3 Відкриті системи та їх характеристики.
- 4 Нелінійність. Нелінійні середовища та позитивний зворотний зв'язок.
- 5 Дисипативність.
- 6 Параметри порядку системи.
- 7 Точки біфуркації самоорганізації.
- 8 Приклади синергетичних систем.

## 10 БІОГРАФІЧНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВЧЕНИХ, ЯКІ ЗРОБИЛИ ВАГОМИЙ ВНЕСОК У РОЗВИТОК МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ ТА ТЕРМОДИНАМІКИ

### 10.1 АВОГАДРО АМЕДЕО



Авогадро Амедео  
(1776 – 1856)

Італійський фізик і хімік Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ді Кваренья ді Черрето народився у Турині у родині чиновника судового відомства. У 1792 р. закінчив юридичний факультет Туринського університету, у 1796 р. став доктором права. Уже замолоду Авогадро зацікавився природничими науками, самостійно вивчав фізику та математику.

З 1806 р. викладав фізику в університетському ліцеї у Верчеллі. У 1820 р. Авогадро став професором Туринського університету; однак у 1822 р. кафедра вищої фізики була закрита, і тільки у 1834 р. він зміг повернутися до викладацької діяльності в університеті, якою займався до 1850 р.

У 1804 р. Авогадро стає членом-кореспондентом, а в 1819 – ординарним академіком Туринської академії наук.

Наукові праці Авогадро присвячені різним галузям фізики і хімії (електрика, електрохімічна теорія, питомі теплоємності, капілярність, атомні об'єми, номенклатура хімічних сполук та ін.). У 1811 р. Авогадро висунув гіпотезу, що в однакових об'ємах газів міститься при однакових температурах і тисках однакова кількість молекул (закон Авогадро). Наслідком гіпотези Авогадро стало припущен-



ня про те, що молекули простих газів можуть складатися із двох атомів. На основі своєї гіпотези Авогадро запропонував спосіб визначення атомних і молекулярних мас; за даними інших дослідників, він уперше правильно визначив атомні маси кисню, вуглецю, азоту, хлору та ряду інших елементів.

Молекулярна гіпотеза Авогадро не була підтримана більшістю фізиків і хіміків першої половини ХІХ ст. Більшість хіміків – сучасників італійського вченого не могли чітко зрозуміти розбіжності між атомом і молекулою.

Результати праці Авогадро як засновника молекулярної теорії були визнані лише у 1860 р. на міжнародному конгресі хіміків у Карлсруе. Іменем Авогадро названа універсальна стала (число Авогадро) – кількість молекул в одному молі ідеального газу. Авогадро – автор оригінального курсу фізики у чотирьох томах, який є першим посібником із молекулярної фізики, що містить також елементи фізичної хімії.

### 10.2 БОЛЬЦМАН ЛЮДВІГ



Людвіг Больцман  
(1844 – 1906)

Австрійський фізик-теоретик, один із основоположників класичної статистичної фізики, член Австрійської академії наук (1895).

Народився у Відні. Закінчив Віденський університет (1866). Професор університетів у Граці (1869-1873 і 1876-1889), Відні (1873-1876, 1894-1900 і з 1903), Мюнхені (1889-1894), Лейпцизі (1900-1902).

Основні праці у сфері кінетичної теорії газів, термодинаміки та теорії випромінювання. Вивів у 1866 році закон розподілу газових молекул за швидкостями (статистика Больцмана). Формула рівноважного больцманівського розподілу є підґрунтям класичної статистичної фізики. У 1871 році висловив ергодичну гіпотезу. Застосовуючи статистичні методи до кінетичної теорії ідеальних газів, вивів (1872) основне кінетичне рівняння газів, яке є основою фізичної кінетики. Зв'язав ентропію фізичної системи з імовірністю її стану (1872) і довів статистичний характер другого закону термодинаміки, дав йому своє формулювання, чим був завданий удар ідеалістичній гіпотезі теплової смерті Всесвіту. Сформулював у 1872 році Н-теорему (теорема Больцмана), яка разом із його статистичною інтерпретацією другого закону термодинаміки покладена в основу теорії необоротних процесів.

Больцман уперше застосував до випромінювання принципи термодинаміки. Використовуючи гіпотезу Максвелла про світловий тиск, у 1884 році теоретично відкрив закон теплового випромінювання, за яким випромінювана енергія абсолютно чорного тіла пропорційна четвертому степеню абсолютної температури тіла. Цей закон був експериментально встановлений у 1879 році Й. Стефаном (закон Стефана-Больцмана). У 1884 р. році з термодинамічних уявлень вивів існування тиску світла.

Приділяв увагу також філософським питанням природознавства, активно боровся з енергетиками, відстоюючи атомістичну теорію, а в теорії пізнання – з махістами. Безперервні нападки з боку супротивників кінетичної теорії газів викликали у Больцмана манію переслідування. Можливо тому він покінчив життя самогубством.

Праці Больцмана присвячені математиці, механіці, оптиці, гідродинаміці, теорії пружності, теорії електромагнітного поля.

Член багатьох академій наук, у т. ч. член-кореспондент Петербурзької АН (1899).

### 10.3 БРОУН РОБЕРТ



Броун Роберт  
(1773–1858)

Англійський ботанік. Народився у Монтроузі (Шотландія). Вивчав медицину в Абердинському та Единбурзькому університетах (1789–1795). Впродовж п'яти років працював асистентом хірурга в Британській армії.

У 1798 р. у Лондоні познайомився із Дж. Бенксом, президентом Королівського товариства, і в 1801 р. за його рекомендацією був запрошений взяти участь в експедиції до Австралії. У 1805 р. повернувся в Англію з колекцією рослин, що нараховувала більше 4000 видів. У 1810 р. опублікував працю, присвячену флорі Австралії. У тому самому році став особистим бібліотекарем Бенкса. Після смерті останнього в 1820 р. його бібліотека та всі колекції перейшли за заповітом у довічне володіння Броуна. У 1827 р. він передав їх Британському музею. З 1849 по 1853 рік Броун був президентом Лінейського товариства.

Основні праці Броуна присвячені морфології та систематиці рослин. Спостерігаючи під мікроскопом поведінку частинок пилка, зваженого у воді, виявив, що вони виконують хаотичні зигзагоподібні рухи (1827). Згодом показав, що подібно поведуться суспензії будь-яких інших речовин. Це явище пізніше одержало назву броунівського руху. У 1831 р. Броун вивчив і описав ядро рослинної клітини.

## 10.4 ВАН-ДЕР-ВААЛЬС ЯН ДІДЕРІК



Ван-дер-Ваальс  
Ян Дідерік  
(1837 – 1923)

Нідерландський вчений, народився у Лейдені. З 1862 по 1865 р. він відвідував Лейденський університет як вільний слухач. У 1864 р. одержав посвідчення вчителя середньої школи з математики та фізики. У 1873 р. одержав ступінь доктора. Його докторська дисертація, присвячена безперервності газоподібного й рідкого станів, одержала гаряче схвалення з боку Джеймса Клерка Максвелла. Ця дисертація, що потім була перекладена на німецьку і французьку мови, не тільки затвердила репутацію

Ван-дер-Ваальса як блискучого фізика, але й визначила предмет його досліджень до кінця його наукової діяльності. Через чотири роки після одержання докторського ступеня він став першим професором фізики в Амстердамському університеті, де й залишався аж до виходу у відставку в 1908 р., передавши свою справу синові.

У 1880 р. він зробив своє найбільш важливе відкриття – закон відповідних станів. Згідно з цим законом, якщо поведінка деякого газу та відповідної рідини відома при усіх температурах і тисках, то стан будь-якого іншого газу або рідини можна обчислити для будь-якої температури та тиску за умови, що відомий їх стан при критичній температурі. Цей закон є досить точним для того, щоб приблизно визначити умови, необхідні для скраплення газів, виходячи з наявних експериментальних даних. Керуючись цим законом, шотландський фізик Джеймс Дьюар у 1898 р.

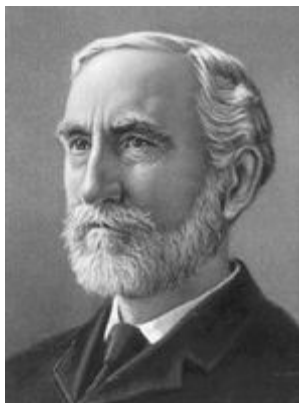
одержав рідкий водень, а Хейке Камерлінг-Оннес, нідерландський колега Ван-дер-Ваальса, в 1908 р. одержав рідкий гелій.

У своїх подальших дослідженнях Ван-дер-Ваальс намагався врахувати відхилення від рівняння стану реального газу, вводячи змінний молекулярний об'єм. Він припустив, що молекули здатні утворювати кластер, який потім поводить себе як одна молекула більшого розміру. Оскільки кластер міг містити будь-яку кількість окремих молекул, газ здатний перетворитися у складну суміш. Хоча вихідне рівняння Ван-дер-Ваальса залишалось корисним у ряді випадків, його простота багато в чому була «принесена в жертву» більш точному опису поведінки газу.

Ван-дер-Ваальс отримав у 1910 р. Нобелівську премію з фізики «за роботу над рівнянням стану газів і рідин». За словами Оскара Монтеліуса, члена Шведської королівської академії наук, під час презентації лауреата, «дослідження Ван-дер-Ваальса мають величезне значення не тільки для чистої науки. Сучасне конструювання холодильних установок, які нині є настільки потужним фактором нашої економіки та індустрії, базується в основному на теретичних дослідженнях нагородженого».

Він був членом Нідерландської королівської академії наук і мистецтв і був вибраний іноземним членом Французької академії наук, Берлінської королівської академії наук, Московського імператорського товариства натуралістів, Британського хімічного товариства та американської Національної академії наук.

### 10.5 ГІББС ДЖОЗАЙЯ УЇЛЛАРД



Гіббс  
Джозайя Уїллард  
(1839 – 1903)

Американський фізик і математик. Закінчив Єльський університет, у 1863 р. Гіббс отримав ступінь доктора філософії та став викладачем університету; перші два роки викладав латинь і лише потім – математику. У 1866–1869 рр. Гіббс продовжив освіту у Сорбоні та Колеж де Франс у Парижі, у Берлінському та Гейдельберзькому університетах. Після повернення в Нью-Хейвен очолив кафедру математичної фізики Єльського університету і займав цю посаду до кінця життя.

Першу роботу у галузі термодинаміки Гіббс представив Коннектикутській академії наук у 1872 р. Вона називалася «Графічні методи в термодинаміці рідин» і була присвячена методу ентропійних діаграм. Метод дозволяв графічно представити всі термодинамічні властивості речовини і мав велике значення у технічній термодинаміці. Гіббс розвинув свої ідеї в такій праці: - «Методи геометричного подання термодинамічних властивостей речовин за допомогою поверхонь» (1873), увівши тривимірні діаграми стану та одержавши співвідношення між внутрішньою енергією системи, ентропією й об'ємом.

У 1874–1878 рр. Гіббс опублікував трактат «Про рівновагу гетерогенних речовин», ідеї якого були покладені в основу хімічної термодинаміки. У ньому Гіббс виклав загальну теорію термодинамічної рівноваги та метод термодинамічних потенціалів, сформулював правило фаз, побу-

дував загальну теорію поверхневих і електрохімічних явищ, узагальнив принцип ентропії, застосовуючи другий закон термодинаміки до широкого кола процесів, і вивів фундаментальне рівняння, що встановлює зв'язок між внутрішньою енергією термодинамічної системи і термодинамічними потенціалами. Отримані ним рівняння дозволяли визначати напрямок хімічних реакцій і умови рівноваги для сумішей будь-якої складності, а також для гетерогенних систем.

Праці Гіббса з термодинаміки були майже невідомі в Європі до 1892 р.

У 1902 р. працею «Основні принципи статистичної механіки» Гіббс завершив створення класичної статистичної фізики. З його ім'ям пов'язані такі поняття, як «парадокс Гіббса», «канонічний, мікροканонічний та великий канонічний розподіл Гіббса», «адсорбційне рівняння Гіббса», «рівняння Гіббса – Дюгема» та ін. Праці Гіббса вирізняє точна логіка та старанність в обробці результатів. У його працях дотепер не виявлено жодної помилки, всі його ідеї збереглися в сучасній науці.

У 1880 р. Гіббс був обраний членом Американської академії мистецтв і наук у Бостоні. Був також членом Лондонського королівського товариства; нагороджений медаллю Коплі, медаллю Румфорда.



### 10.6 ДЖОН ДАЛЬТОН



Джон Дальтон  
(1766–1844)

Англійський хімік і фізик. Народився в місті Іглсфілді (графство Камбрія) у родині квакерів. Дальтон покинув школу у 11 років, але пізніше почав вивчати метеорологію. Два роки він працював сільськогосподарським робітником, потім став асистентом у квакерській школі. Знання у сфері природничих наук і математики Дальтон одержав від своїх колег. Щоб прогодуватися, відкрив власну школу. Його основним внеском у науку стала сучасна атомна теорія. Інтерес до погоди, а потім і до поведінки газів привів його до ідеї атомів.

### 10.7 ДЖОУЛЬ ДЖЕЙМС ПРЕСКОТТ



Джоуль  
Джеймс Прескотт  
(1818 – 1889)

Англійський фізик, один із першовідкривачів закону збереження енергії, член Лондонського королівського товариства (1850). Народився в Солфорді. Одержав домашню освіту. Перші уроки з фізики йому давав Дж. Дальтон.

Роботи присвячені електромагнетизму, теплоті, кінетичній теорії газів. Установив у 1841 р. залежність кількості тепла, яке вивільняється в провіднику при проходженні через нього електричного струму, від величини струму та опору провідника (закон Джоуля –

Ленца).

У 1843 р. експериментально показав, що теплоту можна одержати за рахунок механічної роботи, і обчислив механічний еквівалент теплоти, довівши тим самим дослідним шляхом закон збереження енергії. Досліджував теплові явища при стисканні та розширенні газу (1845). Разом з У. Томсоном відкрив у 1853 – 1854 рр. явище охолодження газу при його повільному стаціонарному адіабатному проходженні через пористу перегородку (ефект Джоуля – Томсона). Побудував термодинамічну температурну шкалу, теоретично визначив теплоємність деяких газів. Теплоту розглядав як рух частинок. Тиск газу вважав результатом ударів частинок цього газу об стінки посудини (1848). Відкрив явище магнітного насичення феромагнетиків (1840) і магніострикцію (1842).

### 10.8 КАРНО НІКОЛА ЛЕОНАР САДІ



Карно Нікола  
Леонар Саді  
(1796 – 1832)

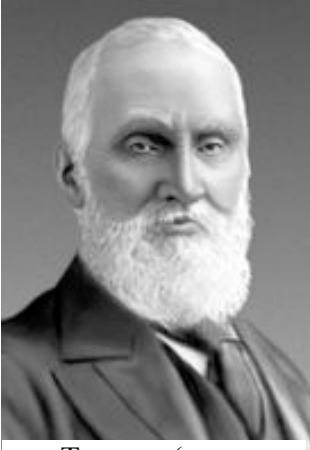
Французький фізик і військовий інженер, один із засновників термодинаміки, народився у Парижі в родині відомого державного діяча наполеонівської епохи Лазара Карно. Саді Карно навчався в знаменитій Політехнічній школі і після її закінчення в 1814 р. пішов добровольцем в інженерні війська під проводом Наполеона Бонапарта. У 1819 р. Саді Карно залишив військову службу та зайнявся вивченням наук, економіки й мистецтв.

Повернувшись у 1832 році на військову службу в чині капітана, Саді Карно незабаром раптово помер у віці 36 років від холери.

Карно цікавився багатьма новими промислово-технологічними розробками того часу. Зайнявшись теоретичним обґрунтуванням принципів роботи парових машин, Карно став одним із піонерів термодинаміки, запропонувавши свою знамениту модель ідеального двигуна. Свої ідеї Саді Карно опублікував у 1824 р. у формі фундаментального трактату "Міркування про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу".

Теорема Карно увійшла в термодинаміку як фундаментальний принцип, а сама робота Карно, викладена Клапейроном і надрукована в 1843 р. німецькою мовою в "Анналах" Поггендорфа, стала вихідним пунктом для досліджень У. Томсона та Р. Клаузіуса, які привели до відкриття другого закону термодинаміки.

### 10.9 ТОМСОН (лорд КЕЛЬВІН) УЇЛЬЯМ



Томсон (лорд Кельвін), Уїльям (1824 – 1907)

Уїльям Томсон народився в Белфасті в родині викладача математики. Обдарований хлопчик уже в десятирічному віці став студентом університету Глазго. Закінчивши університет Глазго, Томсон вступив до Кембриджського університету, після закінчення якого, за порадою батька, відправився у Париж для стажування в лабораторії відомого французького фізика-експериментатора А. Реньо. У двадцятидворічному віці він стає професором у Глазго і очолює кафедру до 1899 р. впродовж п'ятидесяти трьох років.

У. Томсон мав великий педагогічний талант і прекрасно поєднував теоретичне навчання із практичним.

До кола наукових інтересів Томсона входили термодинаміка, гідродинаміка, електромагнетизм, теорія пружності, теплота, математика, техніка. Студентом Томсон опублікував кілька статей із застосуванням рядів Фур'є до різних розділів фізики. Стажуючись у Парижі, розробив метод розв'язання задач електростатики, що одержав назву методу «дзеркальних зображень» (1846). Познайомившись із теоремою Карно, висловив ідею абсолютної термодинамічної шкали (1848).

У 1851 р. У. Томсон сформулював (незалежно від Р. Клаузіуса) другий закон термодинаміки.

Крім робіт з термодинаміки, Томсон заклав основи теорії електромагнітних коливань і в 1853 р. вивів формулу

залежності періоду власних коливань контура від його ємності та індуктивності (формула Томсона). У 1856 р. відкрив третій термоелектричний ефект – ефект Томсона. Велике значення у формуванні атомістичних уявлень мав виконаний Томсоном розрахунок розмірів молекул на основі вимірювань поверхневої енергії плівки рідини. У 1870 р. він установив залежність пружності насиченої пари від форми поверхні рідини.

Томсон зробив значний внесок у розвиток практичних застосувань різних розділів науки. Він був головним науковим консультантом під час прокладання перших трансатлантичних кабелів. Сконструював цілий ряд точних електрометричних приладів: «кабельний» гальванометр, квадрантний і абсолютний електрометри, приймач телеграфних сигналів. Запропонував використовувати багатожильні проводи з мідного дроту.

У 1892 р. У. Томсон за великі наукові досягнення отримав титул барона Кельвіна (назва річки Кельвін, що протікає поблизу університету в м. Глазго). Томсон написав величезну кількість праць з експериментальної й теоретичної фізики. П'ятдесятилітній ювілей його наукової діяльності в 1896 р. відзначали фізики всього світу. В ушануванні Томсона брали участь представники різних країн, у 1896 р. Томсон був обраний почесним членом Санкт-Петербурзької академії наук. На честь Уільяма Томсона названа одиниця вимірювання абсолютної температури – Кельвін.

### 10.10 КЛАУЗІУС РУДОЛЬФ ЮЛІУС ЕММАНУІЛ



Клаузіус Рудольф  
Юліус Еммануїл  
(1822 – 1888)

Німецький фізик. Професор університетів у Цюріху (з 1857 р.), Вюрцбурзі (з 1867 р.), Бонні (з 1869 р.). Клаузіус першим зрозумів і проаналізував глибокі ідеї С. Карно. Розвиваючи ці ідеї, Клаузіус у 1850 р. (одночасно з У. Томсоном) дав формулювання другого закону термодинаміки. У 1865 р. Клаузіус увів поняття ентропії. Помилково поширивши принцип зростання ентропії замкнутої системи на весь Всесвіт, він висловив гіпотезу про

теплову смерть Всесвіту.

Праці Клаузіуса сприяли введенню статистичних методів у фізику. Йому вдалося з єдиної точки зору пояснити такі зовні зовсім різні явища в газах, як внутрішнє тертя, теплопровідність і дифузія. Він увів поняття ідеального газу, довжини вільного пробігу молекул, уперше обчисливши (1860 р.) цю довжину. Довів теорему віріала (1870 р.), що зв'язує середню кінетичну енергію системи частинок з діючими в ній силами. Побудував кінетичну теорію переходу речовини з одного агрегатного стану в інший.

Клаузіус зробив важливий внесок у теорію електролізу. Теоретично обґрунтував закон Джоуля – Ленца, розвинув термодинамічну теорію термоелектрики, розробив теорію поляризації діелектриків.

Іноземний член Лондонського королівського товариства (з 1868 р.), член-кореспондент Паризької АН (з 1865 р.).

### 10.11 МАЙЄР ЮЛІУС РОБЕРТ



Майєр  
Юліус Роберт  
(1814 – 1878)

Німецький лікар і фізик Юліус Роберт фон Майєр народився в Хейльбронні в родині аптекаря. Одержавши медичну освіту, він кілька місяців працював у клініках Парижа, після чого відправився як корабельний лікар на о. Ява. Протягом річного плавання (1840–1841 рр.) лікар Майєр прийшов до свого великого відкриття. За його словами, на цей висновок його наштотували спостереження над зміною кольору крові людей у тропіках. Він дійшов висновку, що «температурна

різниця між власним теплом організму та теплом навколишнього середовища має перебувати в кількісному співвідношенні з різницею у кольорі обох видів крові, тобто артеріальної та венозної... Ця різниця у кольорі пов'язана з об'ємом споживання кисню».

Повернувшись із подорожі, він відразу написав статтю під заголовком «Про кількісне і якісне визначення сил». У цій праці Майєра, незважаючи на деякі неузгодженості, наявне цілком певне і зрозуміле формулювання закону збереження і перетворення сили, тобто енергії.

Особливо важливою є ідея Майєра про якісне перетворення сил (енергії) при їх кількісному збереженні. Майєр докладно аналізує різні форми перетворення енергії в брошурі «Органічний рух у його зв'язку з обміном речовини», що вийшла в Хейльбронні у 1845 р.

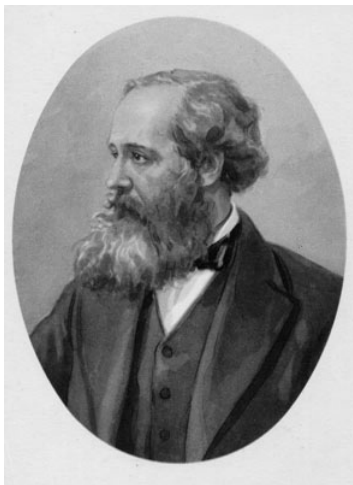
Роботи Майєра довго залишалися непоміченими: перша стаття не була опублікована взагалі, друга побачила світ у хімічному журналі, який фізики не читають, третя – у приватній брошурі. Цілком зрозуміло, що відкриття Майєра не дійшло до фізиків, і закон збереження енергії відкривали незалежно від нього й іншими шляхами інші автори, насамперед Дж. Джоуль та Г. Гельмгольц. Майєр виявився втягнутим у суперечку про пріоритет; лише в 1862 р. Р. Клаузіус і Дж. Тиндаль звернули увагу на дослідження Майєра. Оцінка заслуг Майєра у створенні механічної теорії тепла викликала у свій час запеклу полеміку між Клаузіусом, Тиндалем, Джоулем і Дюрінгом.

Майєр, змушений відстоювати свій пріоритет у відкритті закону збереження енергії, робив це в спокійному і гідному тоні, приховуючи глибоку психологічну травму, яка була йому завдана «дрібною заздрістю цехових вчених» і «неуцтвом навколишнього середовища», за словами К. А. Тимірязєва. Досить сказати, що у 1850 р. він намагався покінчити життя самогубством, виплигнувши із вікна, і залишився на все життя кульгавим. Його труїли в газетах, обвинувачували скромного і чесного вченого в манії величчя, піддали примусовому «лікуванню» у психіатричній лікарні.

Майєр помер 20 березня 1878 р. Незадовго до смерті, в 1874 р., вийшов збірник його праць під заголовком «Механіка тепла». У 1876 р. вийшли його останні твори «Про торрічеллієву порожнечу» і «Про звільнення сил».



### 10.12 МАКСВЕЛЛ ДЖЕЙМС КЛЕРК



Максвелл Джеймс Клерк  
(1831 – 1879)

Шотландський фізик, один із найвидатніших теоретиків XIX сторіччя. Народився в Единбурзі, походить зі стародавнього дворянського роду. Навчався в Единбурзькому і Кембриджському університетах. Першу наукову статтю (про метод накреслення ідеального овала) опублікував у 14 – річному віці. Максвелл обіймав посаду професора кафедри експериментальної фізики Кембриджського університету, коли у 48 років передчасно помер від раку.

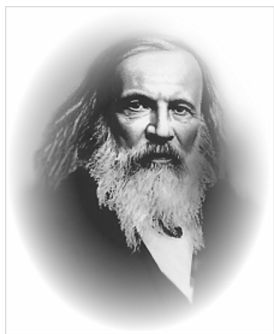
Першим значним теоретичним дослідженням Клерка Максвелла, як його часто називають, стала праця з теорії кольору і кольорового зору. Він першим показав, що вся гама видимих кольорів може бути отримана шляхом змішування трьох основних кольорів – червоного, жовтого і синього; пояснив природу дальтонізму (дефекту зору, що призводить до порушення сприйняття кольорової гами) природженим або набутим дефектом рецепторів сітківки ока. Він першим винайшов реально працюючий кольоровий фотоапарат (з використанням тартанової стрічки як світлочутливого матеріалу) і продемонстрував його роботу на зборах Лондонського королівського суспільства у 1861 році. На дозвіллі ретельно розрахував можливу структуру кілець Сатурна і довів, що

вони не можуть бути рідкими, як раніше вважалося, а мають складатися з твердих частинок.

Максвелл зробив великий внесок у розвиток багатьох галузей природознавства. Але найважливішим його досягненням є розвиток теорії електромагнетизму. Займатися цим питанням Максвелл почав у середині 50-х років 19-го століття. За іронією долі Максвелл твердо вірив в існування світлоносного ефіру і усі свої рівняння виводив, виходячи з того, що ефір існує, і *в ньому* збуджуються електромагнітні хвилі, які мають, як *наслідок*, кінцеву швидкість поширення. До результатів дослідів **Майкельсона – Морлі**, які заперечили теорію існування ефіру, Максвелл не дожив. Як не дожив він і до беззаперечного визнання своєї теорії. Остаточо хвильова природа світла і правильність рівнянь Максвелла були підтверджені дослідями Герца лише в 1888 році, а до того часу більшість фізиків, включаючи самого Герца, з недовірою ставилися до настільки сміливої теорії. На щастя, для нього і для нас теорію Максвелла ці досліді не скасували, оскільки рівняння Максвелла виконуються незалежно від наявності або відсутності ефіру.

Максвелл зробив величезний внесок у становлення статистичної механіки, знайшовши розподіл молекул газу за швидкостями, яка стала наріжним каменем молекулярно - кінетичної теорії. Нарешті, сам же Максвелл і помітив недосконалість цієї теорії, сформулювавши парадокс, що пізніше одержав назву «демона Максвелла».

### 10.13 МЕНДЕЛЄЄВ ДМИТРО ІВАНОВИЧ



Менделєєв  
Дмитро Іванович  
(1834–1907)

Російський хімік. Народився в Сибіру, у місті Тобольську, у родині був найменшим із 17 дітей. Закінчив педагогічний інститут у Санкт-Петербурзі. Там отримав науковий ступінь із хімії і продовжив навчання у Франції та Німеччині. Повернувшись до Санкт-Петербурга, Менделєєв у 1864 році став професором хімії Технологічного інституту.

Періодична таблиця, яку Менделєєв створив з кінця 1860 років, не відразу одержала визнання, але згодом зробила його найвідомішим російським вченим. У 1890 році він висловився на підтримку студентів, які виступали за соціальну реформу, за що був звільнений з університету. Але найбільше доля була несправедливою до Менделєєва, коли в 1906 році йому не вистачило лише одного голосу для одержання Нобелівської премії з хімії. Премія дісталася Анрі Муассану, якому вдалося виділити фтор – усього лише один хімічний елемент, у той час як Менделєєв створив класифікацію їх усіх.

### 10.14 НЕРНСТ ВАЛЬТЕР GERMAN



Нернст  
Вальтер Герман  
(1864 – 1941)

Німецький хімік Вальтер Герман Нернст народився у Бризені, містечку Східної Пруссії (тепер Вомбжезно, Польща).

З 1883 по 1887 р. Нернст вивчав фізику в університетах Цюриха, Берліна і Вюрцбурга.

У 1887 р. одержав докторський ступінь і став асистентом Оствальда в Лейпцизькому університеті і незабаром його почали вважати одним із засновників нової дисципліни – фізичної хімії, незважаючи на те, що він був значно молодшим за Оствальда, Вант-

Гоффа й Арреніуса.

У 1891 р. Нернст був призначений ад'юнкт-професором фізики в Геттінгенському університеті. Через два роки був опублікований написаний ним підручник із фізичної хімії «Теоретична хімія з погляду закону Авогадро і термодинаміки», який витримав 15 перевидань і служив більше трьох десятиліть. Вважаючи себе фізиком, який займається хімією, Нернст визначив новий предмет фізичної хімії як «перетинання двох наук, дотепер деякою мірою незалежних одна від одної».

У 1894 р. Нернст став професором фізичної хімії в Геттінгенському університеті та створив Інститут фізичної хімії і електрохімії кайзера Вільгельма.

У 1905 р. – професор Берлінського університету. У тому самому році він сформулював свою «теплову теорему», відому тепер як третій закон термодинаміки.

У 1912 р. Нернст, виходячи з виведеного ним теплового закону, обґрунтував недосяжність абсолютного нуля. Третій закон термодинаміки має найважливіше значення для фізики низьких температур і фізики твердого тіла.

У 1921 р. вчений став лауреатом Нобелівської премії з хімії за 1920 р. У своїй Нобелівській лекції Нернст повідомив, що «більше 100 проведених ним експериментальних досліджень дозволили зібрати цілком достатньо даних, які підтверджували нову теорему...».

З 1922 по 1924 рік Нернст був президентом Імперського інституту прикладної фізики в Йені, однак коли післявоєнна інфляція позбавила його можливості здійснити в інституті ті зміни, які йому хотілося провести, він повернувся до Берлінського університету як професор фізики. Аж до кінця своєї професійної діяльності Нернст займався вивченням космологічних проблем, які виникли внаслідок відкриття ним третього закону термодинаміки (особливо так званою тепловою смертю Всесвіту, проти якої він виступав), а також фотохімією й хімічною кінетикою.

Через усе своє життя проніс вчений захопленість літературою і театром, особливо він схилявся перед творами Шекспіра. Прекрасний організатор наукових інститутів, Нернст допоміг скликати першу Сольвейську конференцію, заснувати Німецьке електрохімічне товариство та Інститут кайзера Вільгельма.

У 1934 р. Нернст вийшов у відставку та оселився у своєму будинку в Лузатії, де у 1941 р. раптово помер від серцевого нападу. Нернст був членом Берлінської академії наук та Лондонського королівського товариства.

### 10.15 ШТЕРН ОТТО



Штерн Отто  
(1888 – 1969)

Німецько-американський фізик. Докторську дисертацію з фізичної хімії Штерн захистив у 1912 р. в університеті Бреслау.

Працюючи з Ейнштейном, він стає приват-доцентом (позаштатним лектором) федерального училища в Цюриху. З початком Першої світової війни Штерна призвають у німецьку армію й посилають у Польщу в складі метеорологічного загону. Необтяжливі обставини дозволяють йому продовжувати теоретичні дослідження. Він застосовує квантову теорію та статистичну механіку до проблем термодинаміки і навіть публікує статтю.

Під впливом бесід із талановитими експериментаторами Франком і Фольмером інтереси Штерна переміщуються зі сфери теоретичних досліджень у сферу експерименту.

Після війни Борн стає директором Інституту теоретичної фізики Франкфуртського університету і запрошує Штерна на посаду свого асистента. Штерн публікує разом із Борном теоретичну працю про поверхневу енергію твердих тіл, але незабаром у нього виникла ідея визначення швидкості молекул (дослід Штерна – Герлаха). Дослід Штерна – Герлаха, виконаний у 1921 р., підтвердив висновки квантової теорії.

У 1921 р. Штерн призначається професором фізики Ростокського університету, а в 1923 р. стає повним (дійсним) професором Гамбурзького університету. У Гамбурзі,

маючи у своєму розпорядженні лабораторію, спеціально побудовану для досліджень методом молекулярних пучків, він використовує цей метод для перевірки гіпотези Луї де Бройля.

У наступні роки Штерн разом з Е. Естерманом і О. Р. Фрішем вимірюють магнітний момент протона (ядра атома водню).

Після приходу до влади нацистів Штерн приймає запрошення фізичного факультету Технологічного інституту Карнегі. Там, обіймаючи посаду професора-дослідника, він допомагає створити лабораторію молекулярних пучків. У 1939 р. Штерн отримує американське громадянство і, коли Сполучені Штати вступають у Другу світову війну, служить консультантом міністерства оборони США.

Штерн став лауреатом Нобелівської премії з фізики у 1943 р. «за внесок у розвиток методу молекулярних пучків і відкриття та вимірювання магнітного моменту протона».

За словами Еміліо Сегре: «Штерн був одним із найбільших фізиків ХХ ст. Він написав порівняно мало статей, але зате яку силу мають ті, які він написав!».

Член американської Національної академії наук і Американського філософського товариства Штерн був почесним доктором Каліфорнійського університету і Швейцарського федерального технологічного інституту.

### 10.16 ФЕЙНМАН РІЧАРД ФІЛЛІПС



Фейнман  
Річард Філіппс  
(1918–1988)

Американський фізик, відзначений у 1965 р. Нобелівською премією з фізики (разом з японським вченим С. Томонагою та американським вченим Дж. Швінгером) за праці із квантової електродинаміки. Народився 11 травня 1918 р. у Нью-Йорку. У 1939 р. закінчив Массачусетський технологічний інститут, у 1942 р. одержав ступінь доктора філософії у Принстонському університеті, де працював у 1942–1943 рр. У 1943–1945 рр. як співробітник Лос - Аламоської лабораторії брав участь у створенні атомної бомби. У 1945–1959 рр. – професор фізики Корнельського університету, з 1950 р. – професор Каліфорнійського технологічного інституту в Пасадені.

Основні праці Фейнмана присвячені квантовій електродинаміці, квантовій механіці, статистичній фізиці. За допомогою створеної Фейнманом у 1948 р. (незалежно від Томонаги і Швінгера) сучасної квантової електродинаміки вдалося перебороти труднощі, які виникли при застосуванні квантової механіки в теорії взаємодії електромагнітного поля з електронами та іншими зарядженими частинками. У 1949 р. Фейнман розробив спосіб пояснення можливих перетворень частинок – діаграми Фейнмана (при цьому позитрони розглядалися як електрони, що рухаються назад у часі).



У 1958 р. Фейнман разом з М. Гелл-Маном розробив кількісну теорію слабких взаємодій. У 1972 р. створив напівфеноменологічну картину появи нових частинок при зіткненнях (масштабна інваріантність). У 1969 р. запропонував модель нуклона. У квантовій механіці розробив метод інтегрування за траєкторіями. Незалежно від Л. Онзагера створив теорію квантованих вихрів у надтекучому гелії (1988), запропонував застосовувати методи теорії збурювань до проблеми квантування гравітаційного поля. Фейнман – один з авторів широковідомого університетського курсу лекцій з фізики.

Помер Фейнман у Лос-Анджелесі (шт. Каліфорнія) 15 лютого 1988 р.

### 10.17 ФІК АДОЛЬФ



Фік Адольф  
(1829–1901)

Видатний німецький фізіолог. З 1848 по 1851 р. вивчав у Марбурзі і Берліні медицину, у 1851 р. – доктор медицини, у 1852 р. призначений асистентом проф. Людвіга в Цюриху і у той самий час прозектором при кабінеті порівняльної анатомії. У 1862 р. очолив кафедру фізіології Людвіга в Цюриху, потім перейшов професором у Вюрцбург. Належить до тих фізіологів, які вперше намагалися пояснювати питання фізіології на підставі даних математики та механіки. Його праці стосувалися всіх сфер фізіології, особливо механічних і фізичних сторін явищ, внутрішніх процесів, які мають місце при скороченні м'язів, гемодинаміці, фізіології зору, травлення і т. ін. У своїй праці "Medizinische Physik" (Цюрих, 1856) Фік узагальнив свої досягнення у галузях загальної фізики, термнології, оптики, електрології та механіки рухів тварин. Автор ряду підручників.

Фік удосконалив вчення про рухи, діоптрику ока і вчення про відчуття світлових променів.

### 10.18 ХАКЕН ГЕРМАН



Хакен Герман  
(нар. 1927)

Німецький фізик-теоретик, засновник синергетики. Вивчав фізику та математику в університетах Галле (1946–1948) та Ерлангена (1948–1950), отримав ступені доктора філософії та доктора природничих наук. З 1960 г. є професором теоретичної фізики Штутгартського університету. До листопада 1997р. був директором Інституту теоретичної фізики та синергетики Штутгартського університету. З грудня 1997 р. є почесним професором та очолює Центр синергетики у цьому університеті, а також проводить дослідження у Центрі з вивчення складних систем в університеті Флориди (Бока Ретон, США). Він є видавцем шпрингерівської серії книг із синергетики, у рамках якої вже опубліковано 69 томів.

## ВИСНОВКИ

Для розуміння теплових явищ ми розглянули модель будови речовини та проаналізували її наслідки. Ми скористалися припущенням, що речовина складається з атомів різного типу. Між більшістю атомів діють сили притягання. Коли відстані між атомами (молекулами) малі, то вони виконують коливання у вузлах кристалічної решітки.

У атомній моделі поведінки ідеальних газів припускається, що власний об'єм молекул є нехтовно малим, а їх зіткнення між собою є пружними і відбуваються миттєво. Ці зіткнення приводять до появи тиску на стінки посудини.

Середня кінетична енергія молекули виявляється пов'язаною з абсолютною температурою.

Молекули мають розподіл за енергіями (швидкостями, імпульсами і т. ін.), який виходить далеко за межі середнього значення. Розподіл Максвелла – Больцмана за енергіями і швидкостями добре узгоджується з експериментом та пояснює численні явища, які відбуваються у газах. Експоненціальний характер розподілу пояснює, чому відносно невелике збільшення температури може призвести до значного збільшення кількості молекул, енергії яких більші за певне граничне значення.

Було проаналізовано поведінку реальних газів, твердих тіл і рідин. Поведінку реальних газів можна пояснити за допомогою рівняння Ван - дер - Ваальса, поправкові члени якого відповідають тому факту, що насправді молекули мають певний об'єм і взаємодіють між собою на відстанях, більших за їх фактичний радіус.

Особливе значення має другий закон термодинаміки. Цей закон має кілька еквівалентних формулювань. Він є фундаментальним законом природи і визначає напрямок проходження процесів у Всесвіті.

Було проаналізовано роботу теплових і холодильних машин, особливо циклу Карно, який визначає максимальний ККД теплових двигунів і вказує на шляхи їх підвищення.

Розвиток молекулярної фізики дав поштовх для створення статистичної фізики, яка поділяється на класичну і квантову. Розвиток термодинаміки привів до створення теплових двигунів і до розвитку енергетики взагалі.

Вивчення та розуміння основних принципів молекулярної фізики і термодинаміки створює підґрунтя для одержання якісної технічної освіти.

Вплив фізики на розвиток нашої цивілізації важко переоцінити. Свого часу величезні досягнення у розвитку механіки, термодинаміки та електрики створили передумови для промислової революції XVIII – XIX ст. Саме розвиток фізики спричиняє зміни у способі виробництва, побуті людей, їх світогляді.

Фізика є частиною людського життя, і саме це спричиняє її подальший розвиток. У XXI ст. людство очікує від цієї науки відкриття нових джерел енергії, створення нових технологій, розв'язання екологічних проблем і ще багатьох нових винаходів.

**Додаток А**  
**(довідковий)**

**ДЕЯКІ ВІДОМОСТІ З ТЕРМОДИНАМІКИ ТА**  
**МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ**

**Таблиця А.1 – Похідні одиниці СІ**

Величина	Похідна одиниця			
Назва	Назва	Позначення		Примітки
		укр.	міжнар.	
Площа	квадратний метр	$m^2$	$m^2$	
Об'єм	кубічний метр	$m^3$	$m^3$	
Швидкість	метр за секунду	$m/c$	$m/s$	
Прискорення	метр на секунду в квадраті	$m/c^2$	$m/s^2$	
Частота	герц	$Гц$	$Hz$	$Гц = c^{-1}$
Частота обертання	секунда в мінус першому степені	$c^{-1}$	$s^{-1}$	
Кутова швидкість	радіан за секунду	$рад/c$	$rad/s$	
Кутове прискорення	радіан на секунду в квадраті	$рад/c^2$	$rad/s^2$	
Густина	кілограм на кубічний метр	$кг/m^3$	$kg/m^3$	

**Продовження таблиці А.1**

Момент інерції	кілограм метр у квадраті	$кг \cdot м^2$	$kg \cdot m^2$	
Імпульс	ньютон-секунда	$Н \cdot с$	$N \cdot s$	$1Н \cdot с = \frac{кг \cdot м}{с}$
Момент імпульсу	кілограм-метр у квадраті за секунду	$кг \cdot м^2/с$	$kg \cdot m^2/s$	
Сила	ньютон	$Н$	$N$	$1Н = 1 \frac{кг \cdot м}{с^2}$
Момент сили	ньютон-метр	$Н \cdot м$	$N \cdot m$	$1Н \cdot м = \frac{кг \cdot м^2}{с^2}$
Тиск	паскаль	$Па$	$Pa$	$1Па = \frac{Н}{м^2}$
Механічна напруга	паскаль	$Па$	$Pa$	$1Па = \frac{Н}{м^2}$
Поверхневий натяг	ньютон на метр	$Н/м$	$N/m$	
Робота, енергія	джоуль	$Дж$	$J$	$1Дж = 1Н \cdot м$
Потужність	ват	$Вт$	$W$	$1Вт = 1 \frac{Дж}{с}$
Динамічна в'язкість	паскаль-секунда	$Па \cdot с$	$Pa \cdot s$	
Кінематична в'язкість	квадратний метр на секунду	$м^2/с$	$m^2/s$	

**Таблиця А.2 – Фундаментальні фізичні константи**

Гравітаційна стала	$\gamma = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 / (\text{кг} \cdot \text{с}^2)$
Швидкість світла у вакуумі	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Стала Планка	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Стала Дірака	$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Нормальне прискорення вільного падіння	$g = 9,81 \text{ м/с}^2$
Універсальна молярна газова стала	$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Стала Авогадро	$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Стала Больцмана	$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Стандартний об'єм (об'єм одного моля газу)	$V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$
Елементарний заряд	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Питомий заряд електрона	$e/m_e = 1,7588 \cdot 10^{11} \text{ Кл/кг}$
Електрична стала	$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Магнітна стала	$\mu_0 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$
Стала Фарадея	$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$
Стала Стефана – Больцмана	$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{К}^4)$
Стала в законі зміщення Віна	$b = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$
Стала Рідберга	$R = 1,10 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ $R' = 2,07 \cdot 10^{-18} \text{ м}^{-1}$
Енергія іонізації атома водню	$W_i = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ (13,6 еВ)
Енергія спокою електрона	$W_{0e} = 8,16 \cdot 10^{-14} \text{ Дж} = 0,511 \text{ МеВ}$
Комптонівська довжина хвилі електрона	$\lambda_C = 2,43 \cdot 10^{-12} \text{ м}$
Магнетон Бора	$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$
Борівський радіус	$a = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Уніфікована атомна одиниця маси	$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$



**Таблиця А.3 – Густини деяких газів за нормальних умов**

Газ	Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Газ	Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Азот	1,25	Гелій	0,18
Аргон	1,78	Кисень	1,43
Водень	0,09	Повітря	1,29

**Таблиця А.4 – Густини деяких рідин (при 15 °С)**

Рідина	Густина $\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Рідина	Густина $\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>
Вода	1,00	Масло оливкове	0,96
Бензин	0,80	Сірководень	1,26
Гліцерин	1,26	Спирт	0,80
Ефір	0,70	Ртуть	13,6
Керосин	0,80		

**Таблиця А.5 – Густини деяких твердих тіл**

Тверде тіло	Густина $\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Тверде тіло	Густина $\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>
Алюміній	2,69	Молібден	10,2
Барій	3,50	Нікель	8,5
Ванадій	6,02	Ніхром	8,4
Вісмут	9,80	Олово	7,98
Вольфрам	19,30	Платина	21,4
Залізо (сталь)	7,87	Свинець	11,34
Золото	19,3	Срібло	10,5

**Продовження таблиці А.5**

Кам'яна сіль	2,2	Тантал	16,6
Кобальт	8,9	Титан	4,54
Константан	8,9	Уран	18,7
Лід	0,92	Фарфор	2,3
Літій	0,53	Хром	7,19
Латунь	8,55	Цезій	1,87
Марганець	7,4	Цинк	7,13
Мідь	8,96		

**Таблиця А.6 – Ефективний діаметр молекул, динамічна в'язкість і теплопровідність газів за нормальних умов**

Речовина	Ефективний діаметр $d$ молекул, нм	Динамічна в'язкість $\eta$ , мкПа·с	Теплопровідність $\lambda$ , мВт/(м·К)
Азот	0,38	16,6	24,3
Аргон	0,35	21,5	16,2
Водень	0,28	8,66	168
Повітря	0,27	17,2	24,1
Гелій	0,22	18,9	142
Кисень	0,36	19,8	24,4
Пара води	0,30	8,32	15,8

**Таблиця А.7 – Динамічна в'язкість деяких рідин**

Речовина	Коефіцієнт динамічної в'язкості при 20 <sup>0</sup> С $\eta$ , мПа·с
Вода	1,00
Гліцерин	1480
Масло касторове	987
Масло машинне	100
Ртуть	1,58

**Таблиця А.8 – Критичні параметри і поправки Ван-дер-Ваальса**

Газ	Критична температура $T_{кр}$ , К	Критичний тиск $p_{кр}$ , МПа	Поправки Ван-дер-Ваальса	
			$a$ , Н·м <sup>4</sup> /моль <sup>2</sup>	$b \cdot 10^{-5}$ , м <sup>3</sup> /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

**Таблиця А.9 – Теплові властивості деяких матеріалів.  
Тверді тіла**

Речовина	Температура плавлення, $t$ , °С	Питома теплоємність $c$ , Дж/(кг·К)	Питома теплота плавлення $\lambda \cdot 10^{-5}$ , Дж/кг
1	2	3	4
Алюміній	659	896	3,22
Залізо	1530	500	2,72
Латунь	900	386	-
Лід	0	2100	3,35
Мідь	1100	395	1,76
Олово	232	230	0,586

**Продовження таблиці А.9**

1	2	3	4
Платина	1770	117	1,13
Свинець	327	126	0,226
Срібло	960	234	0,88
Сталь	1300	460	-
Цинк	420	391	1,17

**Рідини**

	Температура кипіння за нормальних умов $t, ^\circ\text{C}$	Питома теплоємність $c, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	Питома теплота пароутворення при нормальному тиску $r$ , $\text{МДж}/\text{кг}$
Вода	100	4,2	2,3
Керосин	-	2,1	-
Нафта	-	-	-
Ртуть	357	0,13	0,29
Спирт	78	2,4	0,85

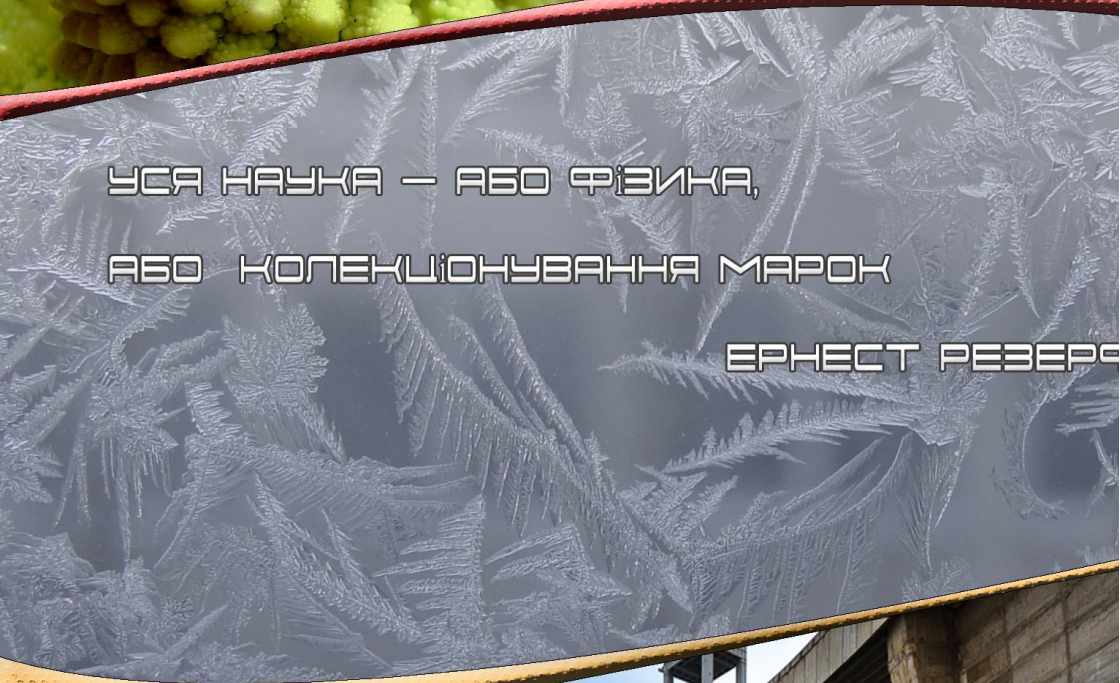
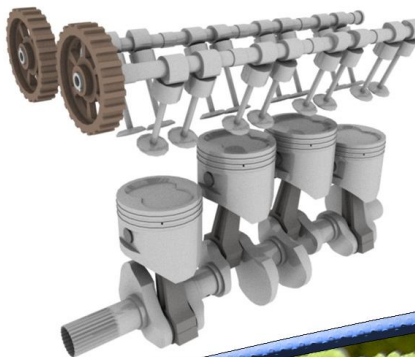
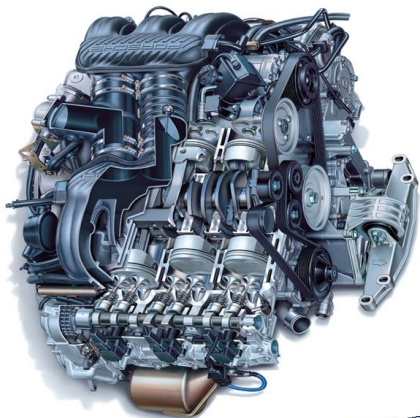
**Продовження таблиці А.9**

**Гази**

	Температура конденсації за нормальних умов $t, ^\circ\text{C}$	Питома теплоємність $c$ при сталому тиску, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	Густина за нормальних умов, $\text{кг}/\text{м}^3$
Азот	-196	1,0	1,25
Водень	-253	14	0,09
Повітря	-	1,0	1,29
Кисень	-183	0,92	1,43

**Таблиця А.10 – Термодинамічні величини, які характеризують чисту воду**

Питома теплоємність води	$c = 4190 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
Питома теплота пароутворення води	$r = 2258 \text{ кДж}/\text{кг}$
Коефіцієнт поверхневого натягу води	$\sigma = 73 \text{ мН}/\text{м}$
Динамічна в'язкість води	$\eta = 1,00 \text{ мПа}\cdot\text{с}$



УСЯ НАУКА — АБО ФІЗИКА,

АБО КОЛЕКЦІОНУВАННЯ МАРОК

ЕРНЕСТ РЕЗЕРС

