

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ЗАГАЛЬНОЇ ФІЗИКИ І ДИДАКТИКИ ФІЗИКИ

В. Ф. РУСАКОВ, Н. М. РУСАКОВА

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА І ТЕРМОДИНАМІКА

Навчальний посібник

Частина II

Вінниця
ДонНУ імені Василя Стуса

2019

УДК 539.19:536(075.8)

Р 88

*Рекомендовано рішенням Вченої ради
Донецького національного університету імені Василя Стуса
(протокол № 10 від 26.04.2019 р.)*

Автори:

В. Ф. Русаков, д-р фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики і дидактики фізики ДонНУ імені Василя Стуса;

Н. М. Русакова, старший викладач кафедри загальної фізики і дидактики фізики ДонНУ імені Василя Стуса.

Рецензенти:

Е. С. Зубов, д-р фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України;

В. Г. Крижановський, д-р технічних наук, професор, професор кафедри радіофізики і кібербезпеки ДонНУ імені Василя Стуса.

Русаков В. Ф.

Р 88 **Молекулярна фізика і термодинаміка:** навчальний посібник /
В. Ф. Русаков, Н. М. Русакова. – Вінниця : ДонНУ імені Василя Стуса, 2019.
– Частина II. – 112 с.

Посібник містить матеріал другої частини курсу молекулярної фізики та термодинаміки, що викладається студентам спеціальностей «Фізика та астрономія», «Середня освіта. Фізика», «Прикладна фізика та наноматеріали», «Комп'ютерні науки» та «Кібербезпека». Найбільш складні питання викладені достатньо детально, частина матеріалу відповідно до вимог Болонського процесу, запропонована для самостійного вивчення.

Посібник також може бути використаний студентами інших спеціальностей під час вивчення курсу молекулярної фізики та термодинаміки.

УДК 539.19:536(075.8)

© Русаков В. Ф., 2019

© Русакова Н. М., 2019

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2019

ЗМІСТ

Глава I. Термодинаміка	5
§ 1. І початок термодинаміки.....	5
§ 2. Внутрішня енергія системи	6
§ 3. Теплота і робота	9
§ 4. Теплоємність	13
§ 5. Політропічні процеси	16
§ 6. Зміна температури атмосфери з висотою	18
§ 7. Поширення звуку в газах	20
§ 8. Робота у політропічному процесі	21
§ 9. Теплоємність багатоатомних газів	24
Глава II. Теплоємність твердих тіл	28
§ 10. Класична теорія теплоємності твердих тіл	28
§ 11. Квантова теорія теплоємності твердих тіл	31
Глава III. II початок термодинаміки	39
§ 12. Цикл Карно	40
§ 13. Формулювання II початку термодинаміки	45
§ 14. Теореми Карно	47
§ 15. Термодинамічна шкала температур	48
§ 16. Ентропія	50
§ 17. Фізичні властивості ентропії	53
§ 18. Приклади застосування II початку термодинаміки.....	56
§ 19. Ентропія суміші газів. Парадокс Гіббса	59
§ 20. Ентропія та ймовірність	61
§ 21. Статистичний характер II початку термодинаміки.....	63
§22. III початок термодинаміки	64
Глава IV. Реальні гази	66
§ 23. Характер взаємодії молекул реального газу	66
§ 24. Побудова рівняння Ван-дер-Ваальса	69
§ 25. Ізотерми Ван-дер-Ваальса	73

§ 26. Порівняння ізотерм Ван-дер-Ваальса з реальними ізотермами....	76
§ 27. Правило площ Максвелла	79
§ 28. Внутрішня енергія реального газу	79
§ 29. Ефект Джоуля–Томсона	81
§ 30. Методи отримання низьких температур і скраплення газів	88
§ 31. Фазові перетворення. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса	89
§ 32. Потрійна точка. Діаграма стану	94
§ 33. Класифікація фазових перетворень. Фазові перетворення I роду.....	95
§ 34. Фазові перетворення II роду	97
§ 35. Симетрія і будова кристалів	98
§ 36. Рідкий стан	103
Список літератури.....	109

Глава I. ТЕРМОДИНАМІКА

§ 1. І початок термодинаміки

При термодинамічному способі опису системи великої кількості частинок її розглядають як макроскопічну систему, не цікавлячись її будовою на мікроскопічному рівні.

Важливе значення у термодинаміці відіграє поняття ізольованої системи. Ізольована система – термодинамічна система, яка не взаємодіє із навколишнім середовищем, в іншому випадку вона не ізольована. Стан, у якому система може перебувати скільки завгодно довго, називається рівноважним. У цьому стані вона характеризується макроскопічними параметрами: тиском – P , об'ємом – V , температурою – T та іншими. Будь-яка зміна параметрів, хоча б одного з них, називається процесом. У термодинаміці широко використовують поняття квазістатичних або квазірівноважних процесів, які складаються з нескінченного числа рівноважних станів, які послідовно слідують один за одним.

У термодинаміці постулюється, що в ізольованій системі існує стан термодинамічної рівноваги, в який вона приходить із плином часу і ніколи самодовільно з нього не виходить.

Будучи результатом узагальнення дослідних фактів це вихідне положення термодинаміки, справедливе для ізольованих систем, є основою всієї термодинаміки і визначає межі її застосовності. Іноді його називають загальним початком термодинаміки.

Як приклад квазістатичного процесу розглянемо газ під поршнем у циліндрі (рис. 1). Поршень утримується у рівновазі вантажем, що лежить на ньому, нехай це буде купа піску. Якщо прибрати весь вантаж відразу, система вийде зі стану рівноваги, поршень почне рухатися. Він може здійснювати коливальні рухи, але зрештою встановиться нове положення рівноваги, газ розшириться. Такий процес розширення має нерівноважний характер. Якщо ж знімати по одній піщинці, рівновага буде порушуватися нескінченно мало.

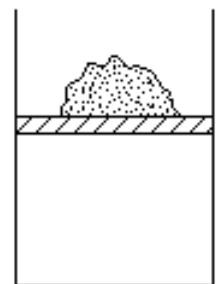


Рис. 1

Таким чином, процес буде квазістатичним, якщо його здійснювати достатньо повільно, тобто якщо характерний час зміни зовнішніх і внутрішніх параметрів T_0 буде набагато більший за час релаксації системи τ : $T_0 \gg \tau$.

У природі не існує ідеально рівноважних процесів. Квазістатичні або рівноважні процеси є ідеалізацією. До їх реалізації можна підійти як завгодно близько, виконуючи зазначену вимогу. Відомі ізопроцеси – ізотермічний, адіабатний, ізохорний та ізобарний належать до квазістатичних. Вивчення квазістатичних процесів становить значний інтерес, оскільки низка важливих величин (наприклад, ККД, робота) мають максимальне значення саме в таких

§ 2. Внутрішня енергія системи

Поняття внутрішньої енергії відноситься тільки до рівноважних станів термодинамічних систем. Тому в подальшому будемо вважати, що початковий і кінцевий стани систем, що розглядаються, є рівноважними. Повна енергія будь-якого тіла може бути представлена у вигляді:

$$E_{повн} = E_k^M + E_n^M + U,$$

де E_k^M – кінетична енергія руху тіла як цілого, E_n^M – потенційна енергія тіла як цілого в полі зовнішніх сил, U – внутрішня енергія. Її, в свою чергу, з точки зору молекулярно-кінетичної теорії можна представити у вигляді:

$$U = (E_k + E_n + E_{кол} + E_{внутр}),$$

де E_k – кінетична енергія хаотичного руху молекул, E_n – потенційна енергія взаємодії молекул між собою, $E_{кол}$ – енергія коливального руху атомів в молекулах, $E_{внутр}$ – енергія внутрішньоатомної взаємодії (вивчається в атомній фізиці).

Для ідеального газу $U = E_k$, оскільки взаємодією між молекулами нехтують.

Для однієї одноатомної молекули середня кінетична енергія дорівнює

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT .$$

Тоді для одного моля будемо мати $U_\mu = \frac{3}{2} kTN_A = \frac{3}{2} RT$.

Для довільної маси газу:

$$U = \nu \cdot \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT .$$

Отже, внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури і не залежить від тиску і об'єму – це твердження називається законом Джоуля. В ідеальному газі молекули – матеріальні точки. Тоді, з урахуванням того, що середні значення квадратів проекцій швидкостей рівні між собою, отримаємо:

$$\langle E_k \rangle = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT ,$$

тобто $\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT$, враховуючи, що у матеріальній точки 3 ступені свободи, маємо наступний висновок: на кожен ступінь свободи припадає однакова енергія.

На один ступінь свободи ідеального газу припадає енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2} kT$ – це теорема рівнорозподілу енергії за ступенями свободи. При хаотичному русі молекул усі види руху рівноправні. Тоді для двоатомних жорстких молекул

$$\langle E_k \rangle_2 = \frac{5}{2} kT .$$

Для трьохатомних жорстких молекул

$$\langle E_k \rangle_3 = \frac{6}{2} kT .$$

Якщо молекули не є жорсткими, то необхідно враховувати коливальні ступені свободи. Розглянемо гармонійний осцилятор із коефіцієнтом пружності κ і масою m :

$$E = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} = E_{\text{кол}}^{\kappa} + E_{\text{кол}}^n.$$

Координата та швидкість у будь-який момент часу задаються такими виразами:

$$x = a \cos(\omega t + \phi), \quad \dot{x} = -a\omega \sin(\omega t + \phi), \quad \kappa = m\omega^2,$$

тут a – амплітуда, ω – частота і ϕ – початкова фаза коливань.

Тоді для кінетичної і потенціальної енергії коливань легко отримати:

$$E_{\text{кол}}^{\kappa} = \frac{m\omega^2 a^2 \sin^2(\omega t + \phi)}{2} = \frac{\kappa a^2}{4} [1 - \cos 2(\omega t + \phi)],$$

$$E_{\text{кол}}^n = \frac{\kappa a^2 \cos^2(\omega t + \phi)}{2} = \frac{\kappa a^2}{4} [1 + \cos 2(\omega t + \phi)].$$

Усреднивши, з урахуванням того, що $\langle \cos x \rangle = 0$, отримаємо:

$$\langle E_{\text{кол}}^{\kappa} \rangle = \langle E_{\text{кол}}^n \rangle = \frac{\kappa a^2}{4}.$$

Але середнє значення кінетичної енергії, яка припадає на один ступінь свободи – $\langle E_{\text{кол}}^{\kappa} \rangle = \frac{1}{2} kT$, тоді $\langle E_{\text{кол}} \rangle = \langle E_{\text{кол}}^{\kappa} \rangle + \langle E_{\text{кол}}^n \rangle = kT$.

Отже, на коливальний ступінь свободи припадає вдвічі більша енергія, ніж на поступальний або обертальний. У загальному випадку можна написати, що $\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT$, де $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{об}} + 2i_{\text{кол}}$, $i_{\text{пост}}$ – число поступальних, $i_{\text{об}}$ – число обертальних та $i_{\text{кол}}$ – число коливальних ступенів свободи, відповідно.

На відміну від молекулярно-кінетичної теорії, у термодинаміці не розглядається питання про складові частини і походження внутрішньої енергії. У термодинаміці внутрішньою енергією системи U називається функція стану, приріст якої в будь-якому процесі, що здійснюється системою в адіабатичній оболонці, дорівнює роботі зовнішніх сил над системою при переході її з початкового стану у кінцевий. Внутрішня енергія визначається тільки внутрішнім станом системи. Її зміна визначається початковим і кінцевим станами і не залежить від способу переходу:

$$\int_{(1)}^{(2)} dU = U_2 - U_1 = \Delta U,$$
$$\oint dU = 0,$$

де dU – повний диференціал функції U .

Як вказувалося вище, поняття внутрішньої енергії може бути застосоване тільки до рівноважних станів, хоча перехід може бути будь-яким. Внутрішня енергія визначається з точністю до адитивної сталої, оскільки сенс має тільки її різниця у двох станах.

§ 3. Теплота і робота

Величини, які характеризують стан системи і її відношення до зовнішніх тіл, називаються макроскопічними параметрами (ρ , χ , P , V , T і т. ін.).

Макроскопічні параметри поділяються на зовнішні і внутрішні.

Зовнішніми параметрами називаються величини, які визначаються положенням зовнішніх тіл, які не входять у систему, вони є функціями координат зовнішніх тіл.

Внутрішніми параметрами називаються величини, які визначаються сукупним рухом і розподілом у просторі частинок, які складають систему.

Усі рівноважні внутрішні параметри є функціями зовнішніх параметрів і температури.

Обмін енергією відбувається при взаємодії системи з навколишнім середовищем. Він може відбуватися двома шляхами:

- а) шляхом здійснення роботи, тобто зі зміною зовнішніх параметрів;
- б) при теплопередачі, без зміни зовнішніх параметрів.

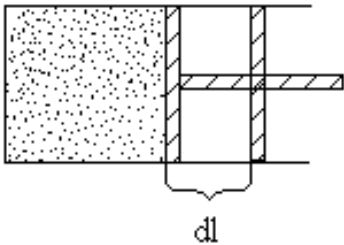


Рис. 2

Ці два способи нерівноцінні. Робота може піти на збільшення будь-якого виду енергії (електричної, магнітної, потенціальної і т.ін.). Теплота, без безпосереднього її перетворення у роботу, – тільки на збільшення внутрішньої енергії. Отримаємо вираз

для роботи газу у циліндрі при переміщенні поршня (рис. 2):

$$dA = F \cdot dl; \quad F = P \cdot S; \quad dA = PSdl;$$

$$Sdl = dV; \quad dA = P \cdot dV.$$

Робота може бути додатною і від'ємною:

$dA > 0$ при збільшенні об'єму ($dV > 0$), тобто при розширенні газу газ здійснює роботу;

$dA < 0$ при зменшенні об'єму ($dV < 0$), тобто при стисненні газу робота здійснюється зовнішніми силами.

При розширенні ідеального газу у вакуум робота дорівнює нулю $A = 0$, оскільки при цьому відсутнє переміщення зовнішніх тіл.

Щоб розрахувати роботу при переході системи зі стану 1 у стан 2, необхідно знайти інтеграл:

$$A = \int_{(1)}^{(2)} P(V) dV.$$

За змістом такий інтеграл визначає площу під кривою залежності тиску від об'єму $P(V)$, таким чином, робота чисельно дорівнює площі під кривою,

яка визначає залежність тиску від об'єму (рис. 3). $\oint dA \neq 0$, якщо тільки переходи між початковим і кінцевим станами $1 \rightarrow 2$ і $2 \rightarrow 1$ не відбуваються за одним і тим самим шляхом. Робота, яка виконується системою у циклічному процесі, дорівнює площі цього циклу (рис. 3), якщо цикл зображено у координатах P, V . Елементарна робота dA не є повним диференціалом якої-небудь функції.

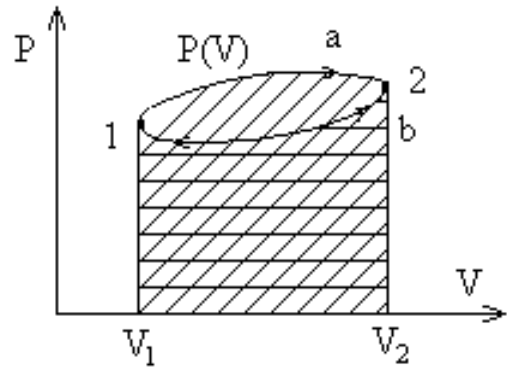


Рис. 3

Теплота Q – це енергія, яка передається при теплообміні між тілами. Кількість теплоти – міра зміни тієї частини внутрішньої енергії, яка обумовлена хаотичним рухом. При цьому робота здійснюється на мікроскопічному рівні.

Теплота і робота – якісно різні форми передачі енергії. Робота A – передача енергії впорядкованого руху, Q – хаотичного.

У 1842–1850 рр. зусиллями багатьох вчених (Майєр, Джоуль та ін.) було встановлено принцип еквівалентності теплоти та роботи, і був визначений механічний еквівалент теплоти:

$$1_{\text{кал}} = 4,18_{\text{Дж}}.$$

Отже, було встановлено, що перетворення теплоти у роботу і роботи на теплоту здійснюється завжди в одному і тому ж постійному кількісному співвідношенні.

Встановлення принципу еквівалентності теплоти і роботи було останнім етапом у формуванні кількісної сторони закону збереження і перетворення енергії.

Вже у XVIII ст. була зведена у принцип неможливість створення пристрою, що виробляє роботу без витрат енергії – вічного двигуна I роду. Ломоносов це положення сформулював так: «Тіло, яке своїм поштовхом

спонукає інше тіло до руху, стільки ж втрачає від свого руху, скільки надає іншому» (1748 р., лист до Ейлера).

З 1755 р. Французька Академія наук не приймає до розгляду проекти вічних двигунів.

І початок термодинаміки пов'язує кількість теплоти, роботу і внутрішню енергію:

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

тобто кількість теплоти, що надається системі, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії і здійснення системою роботи проти зовнішніх сил.

У диференціальній формі І початок термодинаміки записується у вигляді:

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

Літера δ використана для позначення елементарної кількості теплоти та елементарної роботи, щоб підкреслити, що вони не є повними диференціалами відповідних функцій. Надалі поряд з літерою δ для позначення цих величин буде використовуватися для зручності і літера d . У разі кругового процесу $\oint dU = 0$, тоді $Q = A$, причому або кількість теплоти Q , або робота A є результатом впливу зовнішнього середовища. Таким чином, якщо система повністю ізольована від зовнішнього середовища, вона не може здійснити круговий процес.

І початок термодинаміки є загальним законом природи, він виражає закон збереження енергії у застосуванні до термодинамічних процесів.

Успіхи застосування І початку термодинаміки привели до розвитку ідеалістичного вчення – «енергетизму», в якому первинним поняттям була енергія. Сутність енергетизму у відриві матерії від її руху, тобто від енергії, спроба звести все різноманіття явищ природи до однієї тільки енергії. Енергія, як і маса, – невід'ємна властивість матерії і не може її підмінити.

Зазначимо ще одну особливість. Робота у квазістатичному процесі максимальна, тобто вона завжди більша за роботу при нерівноважному переході між однаковими станами:

$$A_{\text{некваз}} < A_{\text{квазіст}} .$$

Пояснимо на прикладі (рис. 4). При нерівноважному розширенні газу зовнішній тиск P' менший за вихідний рівноважний тиск газу P , тому

$$P'dV < PdV, \text{ оскільки } dV > 0.$$

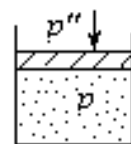
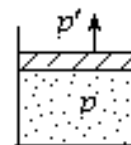


Рис. 4

При нерівноважному стисненні зовнішній тиск P'' завжди більший за рівноважний тиск P , але приріст об'єму dV в цьому випадку від'ємний, і знову

$$P''dV < PdV.$$

§ 4. Теплоємність

Введемо поняття теплоємності. Це одна з основних характеристик процесу теплообміну. За визначенням, теплоємність системи дорівнює кількості теплоти, яку необхідно повідомити системі для підвищення її температури на один Кельвін:

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

У точках B, C, D температура одна і та ж сама, але кількість теплоти dQ , яка необхідна для переходу в ці стани, різна, отже, буде відрізнятися і теплоємність, яка характеризує процеси AC, AB, AD (рис. 5).

Теплоємність C змінюється від $-\infty$ до $+\infty$.

Теплоємність на одиницю маси – питома, на 1 моль – молярна.

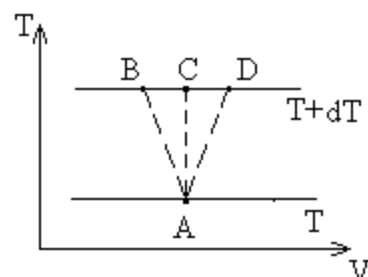


Рис. 5

У загальному випадку теплоємність може залежати від температури і об'єму. Тоді $U = U(T, V)$, і приріст внутрішньої енергії запишеться у вигляді:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Використовуючи перший початок термодинаміки, запишемо теплоємність у загальному випадку:

$$C = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}.$$

Для різниці питомих теплоємностей при постійному тиску і постійному об'ємі отримаємо:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P.$$

Розглянемо різні процеси в ідеальному газі і використаємо закон Джоуля:

1. Ізохорний, $dV = 0$, оскільки $V = const$.

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V'}, \quad dQ = C_V dT = dU.$$

Отже, $dU = C_V dT$ завжди, оскільки U – функція стану. Тоді $C_V = \frac{dU}{dT}$, також завжди.

2. Ізобарний. Використовуючи I початок термодинаміки, легко отримати:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU}{dT}\right) + P \left(\frac{dV}{dT}\right)_P.$$

Враховуючи, що

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P; \quad \frac{dU}{dT} = C_V; \quad dA = PdV,$$

знайдемо $C_P = C_V + P\left(\frac{dV}{dT}\right)_P > C_V$, оскільки $\left(\frac{dV}{dT}\right)_P > 0$.

Таким чином теплоємність при сталому тиску більша за теплоємність при сталому об'ємі. Цей факт має дуже просте пояснення. При сталому об'ємі ($V = const$) вся надана системі теплота йде на збільшення внутрішньої енергії, а при сталому тиску ($P = const$) система ще здійснює роботу, тобто нагрівання йде повільніше і, щоб нагріти систему до тієї ж різниці температур dT , потрібна більша кількість теплоти.

Розглянемо 1 моль ідеального газу. Рівняння Менделєєва–Клапейрона для нього запишеться у вигляді: $PV = RT$. Знайдемо похідну $\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P}$. Тоді

$$C_P^\mu = C_V^\mu + P \cdot \frac{R}{P}, \quad \text{і} \quad C_P^\mu - C_V^\mu = R \quad \text{— це рівняння називається рівнянням Роберта}$$

Майєра: різниця молярних теплоємностей при сталому тиску і сталому об'ємі дорівнює універсальній газовій сталій.

З останнього співвідношення можна зрозуміти сенс універсальної газової сталої: універсальна газова стала чисельно дорівнює роботі, яку здійснює один моль ідеального газу при його квазістатичному ізобарному нагріванні на 1 Кельвін.

Розглянемо теплоємність одноатомного ідеального газу. Як показано вище, внутрішня енергія одноатомного ідеального газу має вигляд: $U = \frac{3}{2}NkT$

Тоді легко отримати вирази для відповідних теплоємностей одноатомного ідеального газу при постійному об'ємі і постійному тиску:

$$U_\mu = \frac{3}{2}RT, \quad C_V^\mu = \frac{3}{2}R, \quad C_V = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} R, \quad C_V^\nu = \frac{3}{2} \frac{R}{\mu}, \quad C_P^\mu = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R.$$

Введемо γ – показник адиабати. За визначенням, він дорівнює відношенню теплоємності при постійному тиску до теплоємності при постійному об'ємі: $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

Для одноатомного газу $\gamma = \frac{5}{3} = 1,66 = const.$

Експеримент дає:

$$\gamma_{He} = 1,66;$$

$$\gamma_{Ne} = 1,64;$$

$$\gamma_{Ar} = 1,67.$$

Із наведених співвідношень видно добре співпадіння між теоретичними і експериментальними значеннями, отриманими для одноатомних газів.

Для багатоатомних газів:

$$C_V^\mu = \frac{i}{2}R; \quad C_P^\mu = \frac{i+2}{2}R; \quad \gamma = \frac{i+2}{i},$$

де i – число ступенів свободи молекули, яке розраховується як зазначено вище.

§ 5. Політропічні процеси

Процеси, які протікають при постійній теплоємності системи C , називаються політропічними. Отримаємо загальне рівняння політропічного процесу. Елементарна кількість теплоти, приріст внутрішньої енергії та елементарна робота можуть бути записані у вигляді:

$$dQ = CdT, \quad dU = C_V dT, \quad dA = PdV.$$

Підставляючи ці вирази у I початок термодинаміки, отримаємо:

$$CdT = C_V dT + PdV,$$

або

$$(C - C_V) dT = PdV.$$

Виразимо тиск із рівняння Менделєєва–Клапейрона для 1 моля $P = \frac{RT}{V}$, тоді:

$$(C^{\mu} - C_V^{\mu})dT = \frac{RT}{V}dV.$$

Розділимо змінні і врахуємо, що $R = C_P^{\mu} - C_V^{\mu}$,

$$(C^{\mu} - C_V^{\mu})\frac{dT}{T} = (C_P^{\mu} - C_V^{\mu})\frac{dV}{V}.$$

Проінтегрувавши останнє співвідношення, отримаємо:

$$\ln T + \frac{C_V^{\mu} - C_P^{\mu}}{C^{\mu} - C_V^{\mu}} \ln V = \text{const},$$

або

$$TV^{\frac{C_V^{\mu} - C_P^{\mu}}{C^{\mu} - C_V^{\mu}}} = \text{const}.$$

Введемо показник політропи: $n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$, сюди можуть входити будь-які

теплоємності: повні, молярні або питомі, оскільки всі вони відрізняються сталими чисельними множниками, які у відношенні скоротяться. Тоді

$TV^{n-1} = \text{const}$, або, підставивши $T = \frac{PV}{R}$, отримаємо $PV^n = \text{const}$ – рівняння

політропічного процесу у змінних тиск–об'єм. З нього можна отримати усі ізопроцеси.

1. Адіабатний – процес, який протікає без теплообміну з навколишнім середовищем. Тоді $dQ = 0$, отже, $C = 0$, і $n = \gamma$.

$$PV^{\gamma} = \text{const},$$

це рівняння Пуассона.

2. Ізотермічний процес. $C \rightarrow \infty$, оскільки $dT \rightarrow 0$, $n = 1$.

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

3. Ізобарний процес. $C = C_p$; $n = 0$.

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

4. Ізохорний процес. $C = C_V$; $n \rightarrow \infty$. Виразивши корінь ступеня n з обох частин рівняння політропи, отримаємо:

$$P^{\frac{1}{n}} V = \text{const} .$$

Звідси за заданих умов випливає, що $V = \text{const}$.

Знаючи n для політропічних процесів, можна знайти теплоємність процесу.

Для самостійної роботи: отримати рівняння політропи і адіабати у змінних: T, V ; T, P .

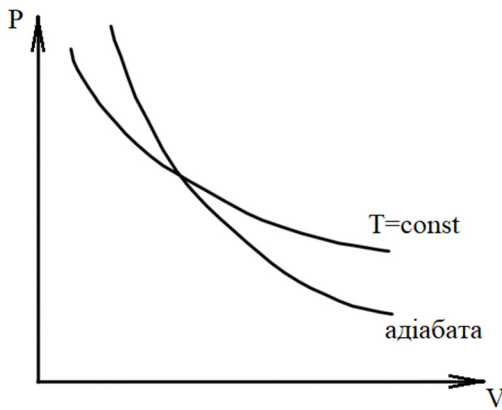


Рис. 6

Порівняємо графіки ізотерми і адіабати. Кут нахилу графіка ($|tg\alpha|$ розрахувати самостійно) для адіабати більший, ніж для ізотерми (рис. 6). При адіабатичному розширенні тиск газу знижується не тільки за рахунок збільшення об'єму, а й за рахунок зниження температури, оскільки за такої умови роботу з розширення газ здійснює за рахунок внутрішньої енергії.

§ 6. Зміна температури атмосфери з висотою

Розглянемо питання про зміну температури в атмосфері. Внаслідок низької теплопровідності повітря багато процесів, особливо у верхніх шарах атмосфери, можна вважати адіабатичними. Тиск у верхніх шарах нижчий, повітря піднімається, розширюючись, отже, охолоджується. Знайдемо градієнт температури. Для цього скористаємося співвідношеннями, які були застосовані при виводі розподілу Больцмана: $dP = -\rho g dh$

$$dP = -\rho g dh, \quad \rho = mn, \quad dP = -mng dh, \quad n = \frac{P}{kT}.$$

Тоді

$$dP = -\frac{P}{kT} mg dh = -\frac{\mu g}{RT} P dh.$$

Розділимо змінні:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh. \quad (*)$$

Запишемо рівняння адиабати у змінних T, P :

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

Прологарифмуємо і продиференціюємо це співвідношення:

$$\ln T + \frac{1-\gamma}{\gamma} \ln P = \ln \text{const},$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{dP}{P} = 0.$$

Підставимо $\frac{dP}{P}$ з (*):

$$\frac{dT}{T} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\mu g}{RT} dh.$$

Звідси

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\mu g}{R}.$$

Підставивши чисельні значення величин, які сюди входять, знайдемо:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{0,4 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{1,4 \cdot 8,31} = -10^{-2} \frac{\text{К}}{\text{м}} = -10 \frac{\text{К}}{\text{км}}.$$

Знайдене значення доволі близьке до зміни температури, яка спостерігається у нижніх шарах реальної атмосфери.

§ 7. Поширення звуку в газах

Зупинимося на поширенні звуку в газі. Поширення звукових хвиль – поширення розріджень і стиснень газу вздовж напрямку поширення хвилі. Ньютон вважав, що процес поширення звуку – ізотермічний, і знайшов швидкість звуку. З теорії пружності відомо, що швидкість звуку у пружному середовищі є

$$v_{36} = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}},$$

тут ρ – густина середовища.

Для ізотермічного процесу з рівняння Менделєєва–Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \frac{RT}{\mu}, \text{ і для швидкості звуку в газі матимемо:}$$

$$v_{36}^N = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}.$$

Підставляючи чисельні значення величин, які сюди входять $T \approx 273\text{K}$,

$\mu = 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, знайдемо швидкість звуку в повітрі:

$v_{36}^N \approx 280 \text{ м/с}$. Експеримент дає $v_{36} \approx 330 \text{ м/с}$. Саме таке значення виходить,

якщо процес розширення звуку вважати адіабатним. Рівняння адіабати у змінних тиск, густина має вигляд:

$$P\rho^{-\gamma} = \text{const.}$$

Диференціюючи це рівняння, отримаємо:

$$\rho^{-\gamma} dP - \gamma \rho^{-\gamma-1} P d\rho = 0; \quad dP = \gamma \rho^{-1} P d\rho.$$

Після простих перетворень будемо мати:

$$\frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{ad} = \gamma \frac{P}{\rho} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T;$$

$$v_{ad}^{36} = v_{36}^N \sqrt{\gamma} \approx 330 \text{ м.}$$

Цей результат співпадає з результатом експерименту, отже, процес розповсюдження звуку у газах є адіабатним.

§ 8. Робота у політропічному процесі

Знайдемо роботу з розширення газу від V_1 до V_2 за політропою $PV^n = const$. Елементарна робота $dA = PdV$. Виразимо з рівняння політропічного процесу тиск через об'єм:

$$PV^n = P_1V_1^n; \quad P = \frac{P_1V_1^n}{V^n}.$$

Підставивши цю залежність $P(V)$ у вираз для роботи, отримаємо

$$dA = P_1V_1^n \frac{dV}{V^n}.$$

Тоді, виконуючи елементарне інтегрування, знайдемо

$$A = P_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{P_1V_1^n}{1-n} \left(\frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}} \right);$$

$$A = \frac{P_1V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right].$$

Або, використовуючи рівняння Менделєєва–Клапейрона: $P_1V_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$,

можна написати:

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right].$$

Для адіабатного процесу $n = \gamma$:

$$A_{ad} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Враховуючи, що адіабатний процес протікає без теплообміну з навколишнім середовищем, легко отримати вираз для роботи у цьому процесі через зміну температури і повну, молярну та питому теплоємності:

$$A = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) = \frac{m}{\mu} C_V^\mu (T_1 - T_2) = m C_V^y (T_1 - T_2).$$

Для ізобаричного процесу $n = 0$:

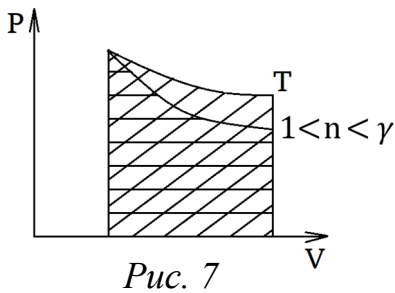
$$A = -P_1 V_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right) = P(V_2 - V_1).$$

Для ізохоричного процесу $n \rightarrow \infty$, $A = 0$.

Для ізотермічного процесу $n = 1$, $P = \frac{P_1 V_1}{V}$:

$$A = \frac{m}{\mu} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Цей вираз можна отримати як безпосереднім інтегруванням виразу для роботи, так і граничним переходом при $n \rightarrow 1$, у загальному виразі для роботи у політропічному процесі.



Порівняємо роботу в адіабатичному й ізотермічному процесах розширення. Із графіка видно, що $A_{изот} > A_{ад}$, при стисненні буде навпаки (рис. 7).

У багатоатомних газів $\gamma \rightarrow 1$, $\left(\gamma = \frac{i+2}{i}\right)$, тоді $A_{ад} \rightarrow A_{изот}$.

Запишемо вираз для І початку термодинаміки для різних ізопроцесів в ідеальному газі. У загальному випадку, як зазначено вище, І початок термодинаміки може бути записано у вигляді:

$$dQ = dU + \delta A, \quad C dT = C_V dT + P dV.$$

1. Розглянемо ізотермічний процес. $T = const$, відповідно до закону Джоуля $dU = 0$, кількість теплоти, яка передається системі, повністю витрачається на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил: $\delta Q = \delta A$. У такому разі:

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Використовуючи рівняння Бойля–Маріотта, це співвідношення можна переписати через початковий і кінцевий тиски.

2. Ізохорний процес. $V = const$. Робота, яка здійснюється системою, дорівнює нулю, $\delta A = 0$, отже, вся кількість теплоти, яка надається системі, йде на збільшення її внутрішньої енергії $\delta Q = dU$. Тоді:

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

3. Ізобарний процес. $P = const$. У цьому випадку кількість теплоти, яка надається системі, йде як на збільшення внутрішньої енергії, так і на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил: $C_p dT = C_V dT + PdV$. Інтегруючи останнє співвідношення і виконуючи елементарні перетворення, легко отримати:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + A_P = C_V (T_2 - T_1) + P(V_2 - V_1) = \\ &= \left(C_V + \frac{m}{\mu} R \right) (T_2 - T_1) = \frac{m}{\mu} (C_V^\mu + R) (T_2 - T_1) = \\ &= \frac{m}{\mu} C_p^\mu (T_2 - T_1). \end{aligned}$$

4. Адіабатичний процес. Система теплоізольована: $dQ = 0$. Робота проти зовнішніх сил здійснюється системою за рахунок внутрішньої енергії: $dU = -PdV$. Використовуючи відповідні співвідношення, після інтегрування

легко отримати вирази для роботи і приросту внутрішньої енергії в адіабатичному процесі:

$$A = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2);$$

$$\Delta U = -\frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

Тобто робота ідеального газу в адіабатичному процесі дорівнює зменшенню внутрішньої енергії.

§ 9. Теплоємність багатоатомних газів

Енергія багатоатомної молекули може бути представлена у вигляді:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{об}} + \varepsilon_{\text{ел}},$$

де $\varepsilon_{\text{пост}}$ – енергія поступального, $\varepsilon_{\text{кол}}$ – енергія коливального, $\varepsilon_{\text{об}}$ – енергія обертального руху молекули відповідно, $\varepsilon_{\text{ел}}$ – енергія електронного руху. Для одноатомних газів залишаються тільки I та IV доданки.

Почнемо з розгляду останнього доданка $\varepsilon_{\text{ел}}$. При переході електрона з одного рівня на інший, як відомо з теорії будови атома, випромінюється або поглинається енергія $h\nu$, $\nu \approx 10^{15}$ Гц (видима область спектра).

$$\Delta E^{\text{ел}} = h\nu \approx 10^{-27} \text{ эрг/с} \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} = 10^{-12} \text{ эрг} = 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Знайдемо характерну температуру, яка відповідає термічному збудженню електронних ступенів свободи: $T_{\text{ел}} = \frac{\Delta E^{\text{ел}}}{k} \sim \frac{10^{-12}}{10^{-16}} \sim 10^4 \text{ K}$. Це більше, ніж на поверхні Сонця. Отже, у широкому інтервалі температур збудження електронних ступенів свободи можна не враховувати. При $T < T_{\text{ел}}$ говорять, що електронні ступені свободи заморожені.

Розглянемо внесок коливальних ступенів свободи. Характерна частота коливань атомів у молекулах $\nu = 10^{14} \text{ Гц}$, тоді $T_{\text{кол}} \approx 1000 \text{ K}$, і при кімнатних

температурах їх теж можна не враховувати, тобто вважати молекули жорсткими.

Перейдемо до розгляду обертальних ступенів свободи. Оцінимо величину характерної енергії. Енергія обертального руху в механіці

$$E_{об} = \frac{L^2}{2I},$$

де L – момент імпульсу, I – момент інерції тіла.

У квантовій механіці всі величини квантуються, і енергія має вигляд:

$$\varepsilon_{об} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \left[\begin{array}{l} L = \hbar l; \\ L^2 = \hbar^2 l(l+1) \end{array} \right].$$

Тут $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$ ерг · с, l – ціле число, яке набуває значення $l = 0, 1, 2, \dots$ і називається орбітальним квантовим числом. Якщо $l=0$, то $\varepsilon_{об} = 0$, тобто обертальні ступені свободи не збуджені, якщо $l = 1$, то $\varepsilon_{об} = \hbar^2/I$, таким чином, перехід на перший обертальний рівень потребує енергії:

$$\Delta\varepsilon_{об} = \frac{\hbar^2}{I}.$$

Відповідна температура термічного збудження обертальних ступенів свободи дорівнює

$$T_{об} = \frac{\Delta\varepsilon_{об}}{k}.$$

Щоб провести чисельні оцінки, потрібно розрахувати I . Наприклад, для двохатомної молекули при обертанні навколо осі z , яка спрямована перпендикулярно до прямої, що з'єднує атоми, $I = \frac{ma^2}{2}$, де a – відстань між атомами, тоді

$$T_{об} = \frac{\hbar^2}{\frac{ma^2}{2} \cdot k} = \frac{2\hbar^2}{kma^2} .$$

Для молекули водню H_2 , з урахуванням того, що маса ядра атома водню дорівнює масі протона $m_p = 1,7 \cdot 10^{-24}$ г, знайдемо:

$$T_{об} = \frac{2 \cdot 10^{-54}}{1,7 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-16} \cdot 1,38 \cdot 10^{-16}} \approx 100 \text{ К}.$$

Тобто характерні температури для різних газів лежать в інтервалі $10 \div 100 \text{ К}$. Отже, вже при кімнатних температурах обертальні ступені свободи збуджені. Обертальний рух дає внесок у теплоємність, на 1 ступінь свободи припадає $\frac{1}{2}kT$, його можна розглядати класично.

Значення $\gamma = 1,67$ для одноатомних, $\gamma = 1,4$ для двоатомних і $\gamma = 1,33$ для багатоатомних газів добре узгоджуються з експериментом тільки для певного інтервалу температур.

Однак для багатоатомних газів експериментальні значення відрізняються від теоретичних. У жорстких трьохатомних молекул теплоємність має бути $\frac{6}{2}R$. Експеримент дає трохи більше значення, що неможливо пояснити виникненням додаткового ступеня свободи.

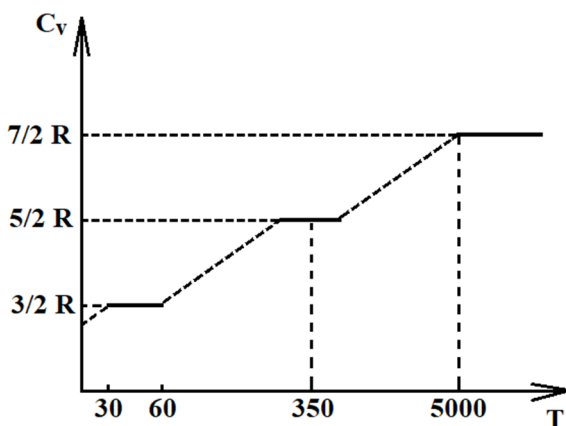


Рис. 8

Проілюструємо сказане на прикладі водню H_2 . Для нього молярна теплоємність при постійному об'ємі $C_V = \frac{5}{2}R$, якщо молекула жорстка, або $\frac{7}{2}R$, з урахуванням коливальних ступенів свободи, але не залежить від температури. Експеримент показує, що

$C_V^{H_2} = f(T)$, тобто є функцією температури (рис. 8). За низької температури

$C_V^{H_2} \cong R$, при $T = 30 \div 60 K - C_V^{H_2} = \frac{3}{2}R$. За температур, близьких до кімнатної,

$T \approx 300 - 350 K - C_V^{H_2} = \frac{5}{2}R$, що відповідає теоретичному значенню. При

$T \approx 5 \cdot 10^3 K$ теплоємність стає $C_V^{H_2} = \frac{7}{2}R$. Тобто спочатку точкова частинка,

потім гантель, що обертається, і, нарешті, гантель, яка обертається і коливається.

Може статися так, що молекула раніше, ніж збудяться коливальні ступені свободи, дисоціює на атоми, тоді для двохатомної молекули

$C_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = \frac{6}{2}R$. Отже, виявляється, що у певних інтервалах температур

теплоємність не залежить від температури, а у проміжках між цими інтервалами зростає. Ніби спостерігається поступове збудження спочатку обертальних, а потім і коливальних ступенів свободи, у результаті чого і спостерігається поступове зростання. Це пояснюється тим, що процеси мають ймовірнісний характер, за певної температури виникає лише можливість переходу в новий режим руху, і цей режим здійснюється не відразу всіма молекулами, а лише їх частиною. Повне пояснення зростання теплоємності, яке спостерігається, не може бути дане в рамках класичної механіки. Воно може бути отримане лише на основі рішення квантово-механічних рівнянь руху, які враховують дискретний характер енергетичного спектра молекул. Але тоді не можна застосувати уявлення про молекули як тверді кульки. Молекули мають складну структуру, і суттєве значення мають внутрішньо-молекулярні процеси, з якими пов'язані коливальні ступені свободи. В одноатомних газів класична теорія достатньо описує теплоємність, оскільки відсутня складна внутрішня структура.

Теорія теплоємності, побудована на рішенні квантово-механічних рівнянь, повністю пояснює експериментальні дані про теплоємність газів.

Глава II. ТЕПЛОЄМНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ

§ 10. Класична теорія теплоємності твердих тіл

Почнемо з класичної теорії теплоємності металів. Метал – це позитивні іони, які здійснюють коливання навколо положення рівноваги, між якими знаходяться електрони. Електрони поведуться як майже вільні частинки, оскільки починають рухатися при якій завгодно малій різниці потенціалів, і їх можна розглядати як електронний газ. Концентрація електронів того ж порядку що й іонів, цим пояснюється хороша електропровідність металів.

Класична теорія теплоємності твердих тіл не враховує наявність електронного газу. Розгляд проводиться в такий спосіб: атом або іон здійснює гармонічні коливання навколо положення рівноваги у решітці; енергія цього руху, як показано вище, може бути записана у вигляді:

$$\langle \varepsilon_{\text{кол}} \rangle = \langle \varepsilon_{\text{к}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{пот}} \rangle = kT,$$

відповідно до теореми про рівнорозподіл енергії за ступенями свободи. Якщо всі атоми однакові, тобто розглядається хімічний елемент, і кожен атом має 3 ступені свободи, тоді

$$\langle \varepsilon \rangle = 3kT.$$

Для грам-атома отримаємо:

$$\langle \varepsilon^a \rangle = 3N_A kT = 3RT = U^a.$$

Тоді

$$C_V^a = \left(\frac{\partial U^a}{\partial T} \right) = 3R = 6 \text{ кал/моль} = C_V^y \cdot \mu.$$

Це атомна теплоємність. Цей закон був установлений ще в 1819 р. Дюлонгом і Пті емпіричним шляхом і носить їх ім'я.

Добуток питомої теплоємності хімічного елемента у твердому стані та його молярної маси приблизно однаковий для всіх елементів і дорівнює $3R$.

Відповідно до цього закону, теплоємність твердих тіл не залежить від температури.

Отже, емпіричний закон Дюлонга і Пті отримує цілком достатнє пояснення у рамках класичної теорії теплоємності твердих тіл. Однак біда у тому, що цей закон частіше порушується, ніж виконується.

Розглянемо, що зміниться при переході до хімічних сполук (наприклад, $NaCl$). Кристалічна решітка $NaCl$ побудована з атомів різних типів. Але $\mu_{\text{спол}} = \mu_{\text{Na}} + \mu_{\text{Cl}}$, і для застосування теореми про рівнорозподіл енергії за ступенями свободи відмінності атомів неважливі, оскільки ті й інші – просто тверді кульки з 3 ступенями свободи. Якщо в молекулі N атомів, то

$$\langle \varepsilon \rangle = 3NkT; \quad C_{V_{\text{спол}}}^{\mu} = N3R, \quad (U = 3NRT).$$

Тоді теплоємність сполуки можна записати у вигляді:

$$C_{V_{\text{спол}}}^{\mu} = \sum_{i=1}^N C_{V_i}^a,$$

де $C_{V_i}^a$ – атомна теплоємність i -тої компоненти сполуки.

Тобто молярна теплоємність твердої сполуки дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, із яких вона складається.

Цей закон також був знайдений емпірично. Уперше в 1844 р. був висловлений Джоулем, остаточно сформульований і підтверджений у 1864 р. Коппом і називається законом Джоуля–Коппа. Він має більш загальну область застосування, ніж закон Дюлонга і Пті, тобто закон Дюлонга–Пті може порушуватися, атомні теплоємності можуть відрізнятися, але молярна теплоємність буде, проте, дорівнювати сумі дійсних значень атомних теплоємностей елементів, які входять у сполуку.

Однак, як було сказано вище, закон Дюлонга–Пті швидше виняток, ніж правило. Існує низка експериментальних фактів, які суперечать цьому закону. Особливо це відноситься до області низьких температур. Крім того, цей закон взагалі не дає залежності теплоємності від температури, яка спостерігається в експерименті. Атом – нематеріальна точка, має внутрішню структуру, і з урахуванням цього його дійсне число ступенів свободи $i > 3$, тоді навіть одноатомні речовини повинні мати теплоємність $C_V^a > 3R$. Класична теорія теплоємності враховує тільки 3 поступальні ступені свободи, щоб достатньо пояснити експеримент. Тобто вона внутрішньо суперечлива (враховує одні й не враховує інші ступені свободи) та непослідовна. У зв'язку з цим потрібне її уточнення. Для металів $C_V^a = 3R$, але при цьому чомусь зовсім не враховані електрони. Хоча це теж кульки (з точки зору класичної теорії), і кожен електрон повинен давати внесок, відповідно, в енергію і теплоємність, що дорівнює:

$$\langle \varepsilon^{el} \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad C_V^{el} = \frac{3}{2}R.$$

Тоді теплоємність металу повинна бути

$$C_V^\mu = C_V^{resh(a)} + C_V^{el} = 3R + \frac{3}{2}R = \frac{9}{2}R,$$

чого не спостерігається в експерименті. Класичний закон про рівнорозподіл енергії за ступенями свободи тут вимагає уточнення. Внесок у теплоємність дають не всі, а тільки деякі ступені свободи. Цей факт формулюють у такий спосіб: за зниження температури деякі ступені свободи виморожуються.

Усі висловлені зауваження приводять до необхідності побудови теорії теплоємності на основі квантової механіки, тобто квантової теорії теплоємності, до розгляду якої ми і перейдемо в наступному параграфі.

§ 11. Квантова теорія теплоємності твердих тіл

У решітці твердого тіла атом або іон здійснює коливання навколо положення рівноваги (рис. 9). З цієї точки зору структурний елемент решітки може бути розглянутий як гармонічний осцилятор, енергія якого у квантовій теорії приймає дискретний ряд значень:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0.$$

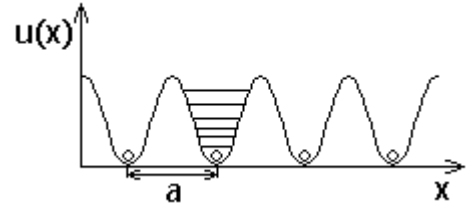


Рис. 9

Тобто енергія гармонічного осцилятора є системою еквідистантних (рівновіддалених один від одного) рівнів, відстань між якими $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_0$.

$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ – це енергія так званих нульових коливань, тобто енергія осцилятора у стані з $n = 0$.

При збудженні осцилятор переходить на більш високий рівень. Якщо теплова енергія $kT \ll \hbar\omega_0$, то її недостатньо для переходу на наступний рівень, і коливання не збуджуються. Енергія коливань у цьому випадку не залежить від температури і коливальні ступені свободи не дають внесок у теплоємність, оскільки вони не збуджені. Отже, при $kT \ll \hbar\omega_0$

можна не враховувати коливання атомів або іонів. З підвищенням температури

до $T_{хар} = \frac{\hbar\omega_0}{k} \approx 10^3$ К починають збуджуватися коливальні рівні, але ще не

працює закон рівнорозподілу енергії за ступенями свободи. При $kT \gg \hbar\omega_0$ збуджено велику кількість енергетичних рівнів, при цьому дискретність відіграє малосуттєву роль, тверде тіло поводить себе як класична система з неперервним спектром. У цій області краще виконується закон про рівнорозподіл енергії за ступенями свободи.

Таким чином, $E = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$, $\omega_0 = 2\pi\nu$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; $\omega_0^2 = \frac{\kappa}{m}$, n –

квантове число, κ – характеризує пружні властивості кристала, m – маса структурного елемента решітки.

Якщо система складається з великої кількості частинок, то ймовірність знайти частинку у стані з енергією, E : $P(E) \sim e^{-E/kT}$ тобто

$$P_n(E) = A e^{-\frac{\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}},$$

але $\sum_{n=0}^{\infty} P_n(E) = 1$, оскільки частинка в якому-небудь стані обов'язково виявиться. Тут ми продовжили верхню границю підсумовування до нескінченності, проте через швидкість убавання експоненти результати практично не спотворюються, оскільки вже для значення $n \approx 10$ і $\hbar\omega_0 \approx kT$, $e^{-10} = 4,5 \cdot 10^{-5}$, тобто дуже мале. Це продовження границі відповідає, з іншого боку, переходу від фінітного руху до інфінітного, але ймовірність вирватися частинці з кристала за температури нижчої за температуру плавлення $T < T_{пл}$, прямує до нуля, і це друге підтвердження того, що результат за такої умови практично не спотворюється.

Значення сталої A знайдемо з умови нормування:

$$A \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}} = A e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_0}{kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \frac{\hbar\omega_0}{kT}} = 1,$$

$$A = \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \frac{\hbar\omega_0}{kT}}}.$$

Тут ми користуємося припущенням Ейнштейна про те, що усі атоми коливаються з однаковою частотою.

За визначенням середнього значення випадкової величини:

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n(E) = \sum_n \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) P_n(E) = \frac{1}{2} \hbar\omega_0 + \langle \hbar\omega_0 n \rangle.$$

Знайдемо значення середнього $\langle \hbar\omega_0 n \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \hbar\omega_0 n \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} \hbar\omega_0 n P_n(E) = \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} \hbar\omega_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{\hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT} n}} = \\ &= \hbar\omega_0 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT} n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT} n}} \Bigg|_{\frac{\hbar\omega_0}{kT} = x} = \hbar\omega_0 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = -\hbar\omega_0 \frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \\ &= -\hbar\omega_0 \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = \hbar\omega_0 \frac{\partial}{\partial x} \ln |1 - e^{-x}| = \hbar\omega_0 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{\hbar\omega_0}{e^x - 1}. \\ \langle \hbar\omega_0 n \rangle &= \hbar\omega_0 \langle n \rangle = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}. \end{aligned}$$

Це розподіл Бозе–Ейнштейна. Вираз для середнього числа збуджених рівнів $\langle n \rangle$ уперше був отриманий Планком.

Отже, середня енергія на одну молекулу у квантовій теорії суттєво відрізняється від її значення у класиці.

Розглянемо високі і низькі температури.

1. Високі температури $kT \gg \hbar\omega_0$. Показник експоненти набагато менший за одиницю і її можна розкласти у ряд:

$$e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega_0}{kT} + \dots$$

Тоді для середньої енергії, що припадає на один ступінь свободи атома, легко отримати:

$$\langle \varepsilon_{am} \rangle = \left\langle \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\rangle = kT + \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \cong kT,$$

що відповідає класичному результату.

2. Низькі температури $kT \ll \hbar\omega_0$. У цьому випадку експонента набагато більша за одиницю і одиницею у знаменнику можна знехтувати. Тоді

$$e^{\hbar\omega_0/kT} \gg 1,$$

і для середньої енергії, яка припадає на один ступінь свободи атома, матимемо:

$$\langle \varepsilon_{am} \rangle = \left\langle \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2} + \hbar\omega_0 e^{-\hbar\omega_0/kT},$$

оскільки в такому разі

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1} \approx e^{-\hbar\omega_0/kT}.$$

У цьому граничному випадку $\frac{\hbar\omega_0}{2}$ відіграє основну роль і, звичайно, ні про який рівнорозподіл енергії за ступенями свободи не йдеться.

Тепер розглянемо питання про теплоємність. $\langle \varepsilon_{am} \rangle$ – середня енергія, що припадає на один ступінь свободи одного атома. Помножимо її на кількість атомів у решітці:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{N}{2} \hbar\omega_0 + \frac{N \hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}.$$

Це співвідношення було вперше отримано Ейнштейном. Розглянемо один моль речовини, кожен атом має 3 ступені свободи, тоді внутрішня енергія одного моля:

$$U = \frac{3}{2} N_A \hbar\omega_0 + \frac{3 N_A \hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}.$$

Теплоємність при постійному об'ємі, за визначенням, є похідною від внутрішньої енергії. Беручи похідну, знайдемо:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = 3N_A \hbar\omega_0 \frac{\frac{\hbar\omega_0}{kT^2} e^{\hbar\omega_0/kT}}{\left(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1\right)^2} = 3N_A k \frac{\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 e^{\hbar\omega_0/kT}}{\left(e^{\hbar\omega_0/kT} - 1\right)^2}.$$

Як видно, нульові коливання внеску в теплоємність не дають. (

Розглянемо теплоємність у граничних випадках низьких і високих температур.

1. Високі температури $kT \gg \hbar\omega_0$. Для зручності позначимо показник експоненти $\frac{\hbar\omega_0}{kT} = x$. У цьому випадку $x \ll 1$, розрахувавши границю теплоємності при $x \rightarrow 0$, отримаємо, з урахуванням того, що $e^x = 1 + x$:

$$\begin{aligned} C_V &= \lim_{x \rightarrow 0} 3N_A k \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} 3N_A k \frac{x^2 (1 + x)}{x^2} = 3N_A k = 3R. \end{aligned}$$

У цьому граничному випадку отримуємо вираз, що відповідає закону Дюлонга і Пті, тобто теплоємність не залежить від температури (рис. 10).

2. Низькі температури $kT \ll \hbar\omega_0$. У цьому граничному випадку $x \gg 1$, отже, $e^x \gg 1$. Розглядаючи відповідну границю, матимемо:

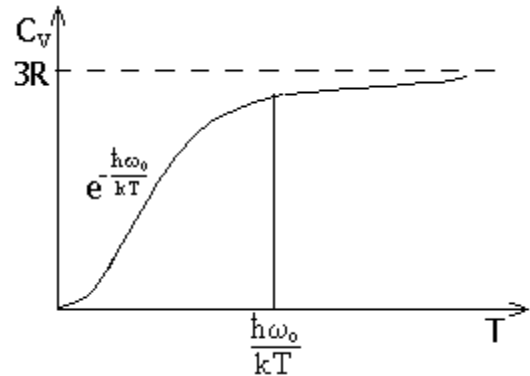


Рис. 10

$$C_V = \lim_{x \rightarrow \infty} 3N_A k \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3R \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2}{e^x} \rightarrow 0,$$

тобто

$$C_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \rightarrow 0,$$

теплоємність прямує до нуля при прямуванні до нуля температури. Отже, за низьких температур теплоємність прямує до нуля за експоненціальним законом. Енергія $\hbar\omega_0$ є межею між низькими і високими температурами.

Як уже було сказано, закон Дюлонга і Пті був отриманий експериментально у 1819 р., тоді не було техніки, що дозволяє отримувати низькі температури, тому всі вимірювання було проведено в інтервалі від кімнатних температур і вище. Коли навчилися отримувати низькі температури, виявилось, що $C_V < 3R$. Це пояснюється тим, що за низьких температур атоми знаходяться на нульових рівнях, здійснюючи тільки нульові коливання, енергія яких внеску у теплоємність, як показано вище, не дає, тому що не залежить від температури. Кажуть, що коливальні ступені свободи заморожені. Відстань між рівнями перевищує теплову енергію, і її не вистачає, щоб збудити атом. Таким чином, атом виключений із теплового руху і не дає внеску у теплоємність. Експеримент підтверджує зменшення теплоємності при зниженні температури. Однак зменшення йде не за експоненціальним законом, а за законом T^3 . Це так званий закон кубів Дебая. Суть розбіжності полягає в тому, що Ейнштейн розглядав коливання решітки як систему гармонічних осциляторів з однаковими частотами. Насправді решітка – це зв'язана система частинок, що взаємодіють. Тверде тіло – це система осциляторів із різними частотами $\omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$, залежно від структури і виду атомів, які утворюють решітку, тобто від напрямку в кристалі буде змінюватися κ – коефіцієнт пружності і маса атомів, а отже – і ω_0 . Цей факт був врахований Дебаєм, який і отримав, що в області низьких температур

$$C_V \sim T^3.$$

Зауважимо, чим більше твердість речовини, тим більше κ , тим більші сили утримують атом у рівновазі, тобто більша енергія коливань $\hbar\omega_0$. В теорії Дебая вводиться характерна температура Дебая

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_{0max}}{k},$$

тут k – стала Больцмана.

За температур, нижчих за температуру Дебая $T < \theta_D$, теплоємність починає спадати, за температур, вищих за температуру Дебая $T > \theta_D$, теплоємність практично не залежить від температури. Отже, температура Дебая θ_D – межа між низькими і високими температурами.

Температура Дебая велика величина для металів, твердих речовин (у алмазу $\theta_D \approx 2000\text{ K}$) і мала для пластичних речовин, наприклад, для свинцю $\theta_{Др\text{ь}} \approx 90^\circ\text{C}$. Для твердих речовин уже кімнатні температури є низькими, і цим пояснюється відхилення від закону Дюлонга і Пті. Таким чином, строга квантова теорія дозволяє отримати поведінку теплоємності в усьому температурному інтервалі.

Оцінимо внесок у теплоємність вільних електронів твердого тіла. У простій моделі електронну підсистему розглядають як ідеальний електронний газ. Уся його енергія – тільки кінетична. Електронний газ підкоряється розподілу Фермі–Дірака:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0 - \mu}{kT}} + 1},$$

де μ – хімічний потенціал. Він дорівнює зміні вільної енергії при додаванні у систему одного електрона. За абсолютного нуля температури це фермієвська сходинка. За $T \neq 0$ границя сходинки розмивається (рис. 11). У теорії металів показується, що температура виродження визначається таким співвідношенням:

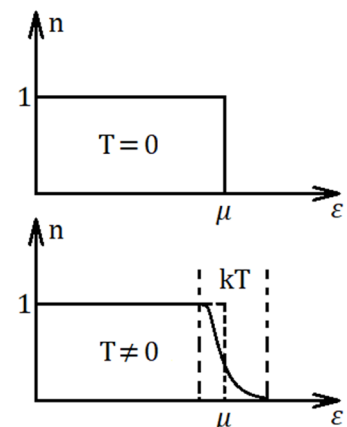


Рис. 11

$$T_{vir} = \frac{\hbar^2}{2km} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}.$$

Кажуть, що електронний газ у металах завжди вироджений, оскільки $T_{vir} \approx 10^4 K$, а класичний опис можна застосувати за температур, вищих за температуру виродження – $T > T_{vir}$. Значить, у розумно досяжних межах опис має бути квантовим.

За низьких температур ($T \ll T_{vir}$) електрони беруть участь у інтенсивному квантовому русі і практично не беруть участі у тепловому хаотичному русі, за винятком вузького шару шириною $\sim kT$, поблизу максимальної енергії, яку можуть мати електрони. Ці електрони і дають внесок у енергію, яка залежить від температури, а отже, дають внесок у теплоємність, але таких граничних електронів дуже мало, отже, малий і їх внесок. Строгий квантовий розрахунок дає для електронного внеску у теплоємність такий результат:

$$C_{el} = \gamma T,$$

γ – мала стала величина.

Саме ця обставина призвела до того, що класична теорія, навіть без урахування електронного газу, в області високих температур, достатньо добре узгоджувалася з експериментом.

Глава III. II ПОЧАТОК ТЕРМОДИНАМІКИ

I початок термодинаміки не дає інформації про направлення процесів, він тільки вимагає, щоб при будь-якому процесі виконувався закон збереження енергії, тоді як напрямок процесів у термодинаміці вкрай важливий. Наприклад, I початок не забороняє самодовільного переходу тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого тіла.

II початок термодинаміки встановлює напрям протікання процесів, дозволяє побудувати термодинамічну температурну шкалу, що не залежить від вибору термометричного тіла, встановити низку важливих термодинамічних співвідношень.

Теплові процеси можуть бути оборотними і необоротними. У цьому їх принципова відмінність від механічних явищ, у механіці всі процеси можуть протікати у зворотному напрямі при зміні знака часу.

Якщо у склянку води крапнути чорнила, вони рівномірно забарвлять воду і назад у краплю ніколи не зберуться.

Розчинення солей, охолодження тіл, розширення газу у вакуум – приклади необоротних процесів. Якщо система переходить зі стану $1 \rightarrow 2$, і у будь-який спосіб її можна повернути назад $2 \rightarrow 1$, такий процес оборотний, якщо цього зробити не можна – необоротний. Теплопровідність – приклад необоротного процесу.

Оборотні всі рівноважні процеси.

Якщо система перейде у початковий стан за тими ж проміжними станами – це оборотність у вузькому сенсі слова, якщо байдуже в який спосіб – це оборотність у широкому сенсі слова. Всі квазістатичні процеси оборотні, причому у вузькому сенсі слова.

Найважливіша властивість оборотності – відсутність змін у навколишньому середовищі. Необхідною умовою оборотності є вимога $T \gg \tau$, тут T – характерний час протікання процесу, τ – час релаксації системи.

Циклічний процес – процес, у результаті якого система повертається у початковий стан, описуючи деяку оборотну траєкторію на фазовій площині.

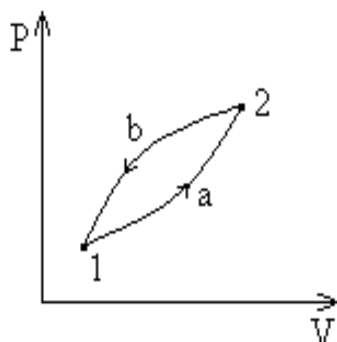


Рис. 12

Для прикладу на рис. 12 представлено перехід зі стану 1 у стан 2 за шляхом *a* і зворотний перехід за шляхом *b*. Обидва шляхи оборотні. Це цикл, оскільки прямий і зворотний процеси йдуть через різні проміжні стани.

Основоположником II початку термодинаміки є французький інженер Саді Карно. Він одним з перших звернув увагу на нерівноправність переходу роботи у теплоту і теплоти у роботу.

§ 12. Цикл Карно

Робота може перейти у теплоту повністю, оскільки вона може піти на збільшення будь-якого виду енергії. Теплота у роботу повністю перейти не може (без зміни у зовнішніх тілах). Цей процес є необоротним. Робоче тіло обов'язково віддає частину теплоти у навколишнє середовище при круговому процесі. Такий процес називається компенсацією.

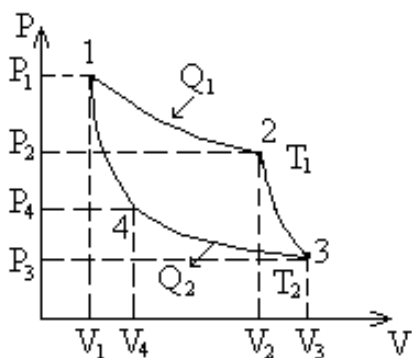


Рис. 13

Без компенсації ніяку кількість тепла не можна перетворити у роботу. Щоб зрозуміти, як відбувається такий процес, розглянемо цикл Карно, тобто оборотний круговий процес, при якому теплота переходить у роботу з компенсацією. Цей цикл складається з двох ізотерм і двох адіабат (рис. 13). Нехай робоча речовина – 1 моль ідеального газу. Проаналізуємо процеси, які відбуваються на кожній ділянці циклу.

1–2 – ізотермічне квазістатичне розширення. Газ при цьому здійснює роботу:

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

Для підтримання $T_1 = const$ до робочого тіла потрібно підвести деяку кількість теплоти Q_1 . Газ приводять у контакт із термостатом із температурою T_1 і нескінченною теплоємністю.

2–3 – адіабатичне розширення $Q_{23} = 0$, газ здійснює роботу $A_{23} = C_V(T_1 - T_2)$ за рахунок внутрішньої енергії. Температура знижується до T_2 .

3–4 – ізотермічне стиснення, роботу здійснюють зовнішні сили. Щоб температура залишалася сталою, $T_2 = const$, необхідно відвести $Q_{34} = -Q_2$ кількість теплоти. Ця кількість теплоти передається холодильнику. Тиск зростає до P_4 . Робота, яка здійснюється зовнішніми силами, є

$$A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -Q_2.$$

Робоче тіло знаходиться у контакті з термостатом із температурою T_2 і нескінченною теплоємністю.

4–1 – завершення циклу. Адіабатичне стиснення за рахунок роботи зовнішніх сил. Ця робота йде на збільшення внутрішньої енергії і підвищення температури до T_1 .

$$A_{41} = C_V(T_2 - T_1).$$

У результаті газ повертається у початковий стан, його внутрішня енергія не змінилася:

$$\oint dU = 0.$$

Тоді, згідно з I початком термодинаміки, робота дорівнює кількості теплоти, яка передана газу за весь цикл $A_{за\ цикл} = Q$:

$$A = Q_{12} + Q_{34} = Q_1 - Q_2.$$

Теплота перетворилася на роботу – прямий цикл:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

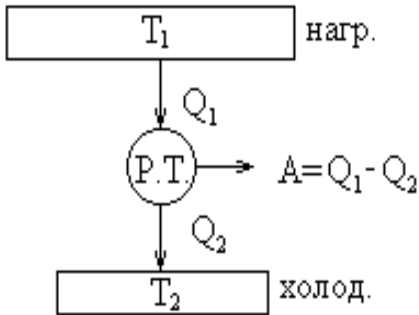


Рис. 14

Принципова схема теплової машини представлена на рис. 14. До її складу входять: нагрівник, робоче тіло і холодильник. Теплоємності нагрівника і холодильника повинні бути нескінченними, щоб при передачі або отриманні певної кількості теплоти їх температури не змінювались. Робоче тіло

отримує деяку кількість теплоти від нагрівника, частину його перетворює у роботу і залишок передає холодильнику (процес компенсації).

Ефективність робочого циклу теплової машини (теплового двигуна) характеризується його коефіцієнтом корисної дії (ККД):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

де A – виконана робочим тілом за цикл робота, Q_1 – отримана від нагрівника кількість теплоти, Q_2 – кількість теплоти, віддана холодильнику. Підставляючи отримані вище величини, для циклу Карно отримаємо:

$$\eta = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Термостат із температурою T_1 називається нагрівником, з T_2 – холодильником.

Щоб виразити ККД через температури нагрівника і холодильника, знайдемо відношення об'ємів. Точки 2 і 3 лежать на одній адіабаті:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1},$$

точки 1 і 4 також:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} .$$

Узявши відношення останніх двох співвідношень, отримаємо:

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

Тоді

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

Це ККД циклу Карно. З отриманого виразу видно, що він визначається тільки температурами нагрівника і холодильника.

Якщо порівняти цикл Карно з простим процесом теплопередачі, то можна побачити, що процес теплопередачі відбувається без здійснення роботи, оскільки немає ніякого переміщення макроскопічних тіл. Для здійснення роботи необхідно мати третє тіло, яке відбирало б деяку кількість теплоти у нагрівника, виконувало роботу і залишок передавало б холодильнику. Тому не можна передати тепло від робочого тіла, що має температуру T_1 , до холодильника з температурою T_2 безпосередньо при їх контакті, це був би необоротний процес теплопередачі без здійснення роботи. З метою виключення необоротних процесів теплопередачі у цикл включено 2 адіабатичні процеси: спочатку адіабатичне розширення з пониженням температури до T_2 , і тільки потім ізотермічне стиснення, у процесі якого холодильнику віддається кількість теплоти Q_2 , при цьому робоче тіло знаходиться у контакті з холодильником. Далі робоче тіло адіабатично стискають, підвищуючи його температуру до T_1 , і тільки потім приводять у контакт з нагрівником. Тобто всюди виключено необоротні процеси теплопровідності.

Увесь цикл відбувається оборотним квазістатичним шляхом. Отже, отримана робота буде максимально можливою, а це значить, що вищий ККД – η отримати не можна.

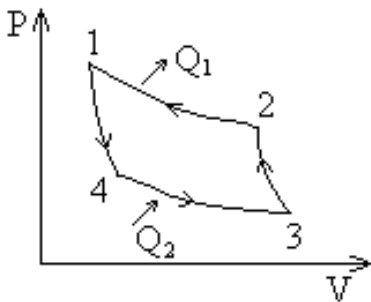


Рис. 15

Розглянемо оборотний цикл Карно, тобто цикл Карно, який реалізується у зворотному напрямі (рис. 15).

На ділянці 1–4 відбувається адіабатичне розширення, температура знижується від T_1 до T_2 .

Ділянка 4–3. Робоче тіло ізотермічно розширюється, здійснюючи при цьому роботу:

$$A_{43} = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q_2.$$

Кількість теплоти Q_2 забирають у холодильника, щоб температура робочого тіла залишалася сталою і газ здійснив роботу.

На ділянці 3–2 відбувається адіабатичне стиснення за рахунок роботи зовнішніх сил, температура підвищується від T_2 до T_1 .

І нарешті, на ділянці 2–1 відбувається ізотермічне стиснення. Газ віддає нагрівнику кількість теплоти Q_1 , щоб температура залишалася постійною, над газом здійснюється робота:

$$A_{21} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -Q_1.$$

Із наведеного аналізу видно, що у прямому циклі відбувається здійснення роботи робочим тілом (газом), у результаті здійснюється перенесення тепла від більш нагрітого тіла до менш нагрітого тіла.

У зворотному циклі – перенесення тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого тіла. Цей процес відбувається за рахунок роботи зовнішніх

сил. Примусова передача тепла (рис. 16). Самодовільно такий процес заборонений. Він призводить до ще більшого охолодження менш нагрітого тіла. Зворотний цикл лежить у основі роботи холодильної машини. Ефективність роботи такої машини прийнято характеризувати холодильним коефіцієнтом

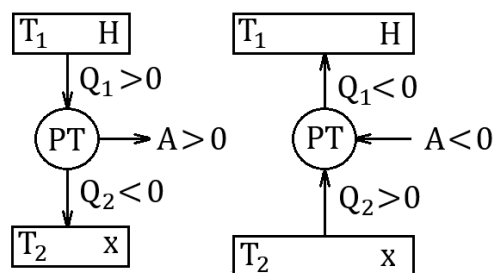


Рис. 16

$$\psi = \frac{Q_2}{A_{\text{вум}}},$$

$A_{\text{вум}}$ – витрачена робота: $A_{\text{вум}} = Q_1 - Q_2$, Q_1 і Q_2 – віддана нагрівнику і отримана від холодильника кількості теплоти.

Робота газу в цьому процесі від’ємна, тобто вона виконується за рахунок зовнішнього джерела енергії:

$$A_{\text{газу}} = -A_{\text{вум}} = Q_2 - Q_1.$$

Холодильний коефіцієнт машини, яка працює за зворотним циклом Карно, з урахуванням отриманих вище співвідношень для Q_1 і Q_2 , є:

$$\psi = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Отже, отримуємо: у прямому циклі робота, що здійснюється робочим тілом, додатна $A = Q_1 - Q_2 > 0$, у зворотному циклі – від’ємна $A = Q_2 - Q_1 < 0$, зміна знаків виконаної роботи означає зміну напрямку обходу циклу.

§ 13. Формулювання II початку термодинаміки

Хоча у прямому циклі відбувається зміна у зовнішніх тілах (передача деякої кількості теплоти холодильнику), але при здійсненні зворотного циклу така ж кількість теплоти буде повернута нагрівачу, все компенсується, і взагалі

ніяких змін у зовнішніх тілах не відбудеться, тобто основна властивість оборотності буде виконана.

Таким чином, за допомогою оборотних циклів не можна здійснити теплообмін без здійснення роботи.

Тепер можна сформулювати II початок термодинаміки для оборотних процесів: не можна здійснити оборотний процес, єдиним результатом якого був би теплообмін між двома тілами.

Процес, єдиним результатом якого є теплообмін між тілами системи, необоротний.

Існує багато формулювань II початку термодинаміки. Наведемо основні.

1. Формулювання Клаузіуса: теплота не може самодовільно переходити від тіла менш нагрітого до тіла більш нагрітого. Це процес Клаузіуса. Тобто процес Клаузіуса неможливий. Такий перехід можливий лише за рахунок роботи зовнішніх сил.

2. Формулювання Томсона: неможливий круговий процес, єдиним результатом якого було б виконання роботи за рахунок охолодження теплового резервуара. Тобто повинні обов'язково відбутися зміни у навколишньому середовищі. Машина, яка здійснює роботу тільки за рахунок зменшення внутрішньої енергії теплового резервуара, називається вічним двигуном II роду. Із формулювання Томсона можна отримати: вічний двигун II роду неможливий. Слід зауважити, що такий двигун, на відміну від вічного двигуна I роду, який виробляє роботу із нічого і суперечить I початку термодинаміки, не порушує закону збереження енергії, його ККД $\eta = 1$.

Отже, необхідна умова перетворення теплоти на роботу $Q \rightarrow A$ є передача частини теплоти холодильнику.

Створення вічного двигуна II роду дозволило б вирішити енергетичну проблему, яка досить гостро стоїть перед людством, оскільки дало б можливість отримувати енергію за рахунок практично невичерпного енергетичного запасу води Світового океану. Якби людство протягом майже 2000 років покривало усі свої потреби в енергії за рахунок океану, його температура знизилася б усього приблизно на $0,01\text{ K}$.

Отже, II початок термодинаміки встановлює напрям протікання самодовільних процесів у природі і умови здійснення процесу переходу теплоти у роботу $Q \rightarrow A$.

II початок термодинаміки є результатом узагальнення величезного за об'ємом експериментального матеріалу. Математично він виведений бути не може.

§ 14. Теореми Карно

Перша теорема Карно.

Коефіцієнт корисної дії теплової машини, яка працює за циклом Карно, залежить від температур нагрівника і холодильника T_1 і T_2 , але не залежить від будови машини, а також від виду використовуваної робочої речовини.

Доведемо її. Розглянемо дві теплові машини з різними робочими речовинами (1 – ідеальний газ і 2 – реальна речовина). Обидві мають спільний нагрівник T_1 і холодильник T_2 (рис. 17). Коефіцієнт корисної дії першої

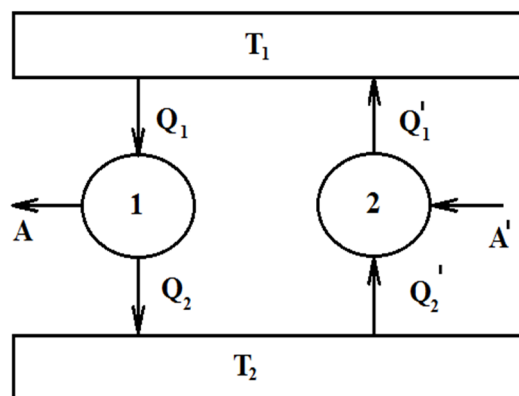


Рис. 17

теплової машини – η , другої – η' . Нехай $\eta > \eta'$, тобто теорема Карно не виконується (доказ від протилежного). Цикл Карно, як показано вище, оборотний, його можна здійснювати як у прямому, так і у зворотному напрямках. Нехай перша машина працює у прямому напрямку, тобто як тепла машина, і виконує роботу. У результаті m циклів вона відбере від нагрівника кількість теплоти Q_1 , передасть холодильнику – Q_2 і здійснить роботу $A = Q_1 - Q_2 > 0$, наприклад, підніме вантаж. Тепер зупинимо I машину і використаємо енергію піднятого вантажу, щоб привести у рух другу машину, причому у зворотному напрямку. Тобто вона буде працювати як холодильник. Нехай у результаті m' циклів вона забере від холодильника кількість теплоти

Q'_2 і передасть нагрівнику – Q'_1 , при цьому над нею буде виконана робота $A' = Q'_1 - Q'_2$. Результат роботи обох машин є:

нагрівник віддав кількість теплоти $Q_1 - Q'_1$;

холодильник віддав кількість теплоти $Q'_2 - Q_2$.

Машина здійснила роботу $A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q'_1 - Q'_2) = \eta Q_1 - \eta' Q'_1$.

Надалі будемо виходити з постулату Клаузіуса. Виберемо цілі числа m і m' так, щоб сумарна робота, виконана обома машинами, дорівнювала нулю:

$\eta Q_1 - \eta' A' = 0$; звідси $Q'_1 = \frac{\eta}{\eta'} Q_1$. Тоді нагрівник отримав кількість теплоти

$Q'_1 - Q_1 = \left(\frac{\eta}{\eta'} - 1\right) Q_1 > 0$, оскільки за зробленим припущенням $\eta > \eta'$,

холодильник у зазначеному процесі віддав кількість теплоти $Q'_2 - Q_2 = (1 - \eta') Q'_1 - (1 - \eta) Q_1 = Q'_1 - Q_1 > 0$. Ніяких інших змін в оточуючих тілах

немає, отже, єдиним результатом роботи двох машин є перехід тепла від тіла менш нагрітого до тіла більш нагрітого, що суперечить II початку

термодинаміки у формулюванні Клаузіуса. У такий самий спосіб доводиться неможливість $\eta' > \eta$, тільки машини потрібно запустити у зворотній

послідовності. Отже, основна теорема Карно доведена $\eta = \eta'$. І оскільки

робоча речовина першої машини – ідеальний газ, то $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Другу теорему Карно наведемо без доведення.

Будь-яка теплова машина не може мати ККД η більший, ніж машина Карно, яка працює за тих же температур нагрівника і холодильника.

§ 15. Термодинамічна шкала температур

Для усіх оборотних циклів $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$. Враховуючи, що для циклу

Карно $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, можна записати $1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Звідси $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$. T_1 і T_2

характеризують термостати, а не робоче тіло, отже відношення $\frac{Q_2}{Q_1}$ теж не залежить від характеристик робочої речовини. Звідси випливає можливість установити температурну шкалу, яка не залежить від вибору термометричного тіла. Така температурна шкала називається термодинамічною. Таким чином, машина Карно може бути своєрідним термометром. Правда, вона дозволяє визначити тільки відношення температур. Але якщо одній із температур приписати певне значення (репер) і відповідним чином обрати розмір градуса, то тим самим буде визначена будь-яка температура, тобто температурна шкала. Рішенням X Генеральної конференції з мір та ваг у 1954 р. в якості реперної точки обрана потрійна точка води (визначення потрійної точки наведено далі у § 32). Їй приписана температура $273,16\text{ K}$.

Відношення кількості теплоти до температури, за якої вона отримана, називається зведеною кількістю теплоти. У циклі Карно вона залишається незмінною $\oint \frac{dQ}{T} = 0$.

Термодинамічна шкала має величезне значення. У стандартних термометрах для вимірювання температури застосовується теплове розширення. Використовується той факт, що зміна об'єму пропорційна температурі. Однак за дуже низьких температур речовини тверднуть, за високих – перетворюються на плазму, з'являються порушення цього закону. Із термодинамічної шкали і II початку термодинаміки впливає важлива властивість: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, де T_1 і T_2 – температури нагрівача і холодильника відповідно. Якщо $T_2 = 0$, то $\eta = 1$, але це заборонено II початком термодинаміки, отже, абсолютний нуль температур недосяжний.

Рівність $\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$ називається рівністю Клаузіуса. З неї випливає: якщо

знайдено $\frac{Q_1}{Q_2}$ то можна за відповідних умов визначити температуру, причому

дуже важливо, що ніде не фігурують властивості робочого (термометричного) тіла.

§ 16. Ентропія

Розглянемо перехід системи зі стану 1 у стан 2 за двома різними

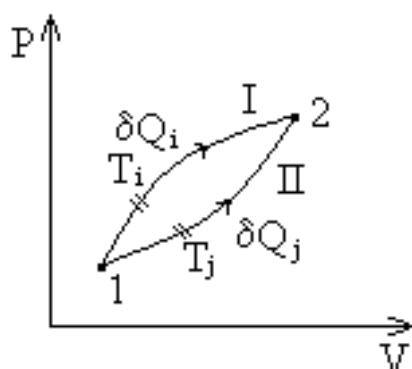


Рис. 18

фазовими траєкторіями I і II (рис. 18). Розіб'ємо шляхи переходу на ділянки, на яких система отримує елементарні кількості теплоти δQ_k за температури T_k :

$$Q_I = \int_{1/2} \delta Q_i \quad Q_{II} = \int_{1/2} \delta Q_j,$$

причому кількості теплоти, отримані при переході різними шляхами I і II, неоднакові: $Q_I \neq Q_{II}$.

Побудуємо відношення $\frac{\delta Q_i}{T_i}$, $\frac{\delta Q_j}{T_j}$ і знайдемо суму зведених кількостей

теплоти за замкнутим шляхом I+II: $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$,

$$\int_{1/2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2/1} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Змінюючи границі інтегрування у другому інтегралі, можемо написати:

$$\int_{1/2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1/2} \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

або

$$\int_{1/2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1/2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Тоді рівність Клаузіуса можна сформулювати наступним чином: зведена кількість теплоти, отримана системою при будь-якому квазістатичному круговому процесі, дорівнює нулю.

Або: зведена кількість теплоти, квазістатично отримана системою, не залежить від шляху переходу, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи. Звідси видно, що елементарна кількість теплоти після поділу на температуру, за якої вона отримана, стає повним диференціалом деякої функції. Такі множники у математиці називаються інтегруючими множниками. Для елементарної кількості теплоти інтегруючим множником є $1/T$.

Цей важливий результат дозволяє ввести нову функцію стану – ентропію.

Ентропія системи є функцією її стану, визначена з точністю до довільної сталої. Різниця ентропій у двох рівноважних станах 2 і 1, за визначенням, дорівнює зведеній кількості тепла, яку потрібно надати системі, щоб перевести її зі стану 1 у стан 2 за будь-яким квазістатичним шляхом. Позначають ентропію літерою S . Для різниці ентропій отримаємо:

$$S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}.$$

Значення довільної сталої, про яку йдеться у визначенні, не має значення, оскільки сенс має тільки різниця ентропій. Умовно ентропію у будь-якому стані можна прийняти за нуль, тоді визначиться і значення довільної сталої. Отже, за визначенням,

$$S = \int_{(\text{квазістат.})} \frac{dQ}{T}.$$

Причому інтеграл береться за будь-яким квазістатичним шляхом, який переводить систему в даний стан з іншого, прийнятого за початковий. Диференціал функції ентропії:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Знак рівності має місце тільки для квазістатичних процесів, тобто якщо dQ – це кількість теплоти, квазістатично отримана системою, то після поділу на температуру вона переходить у повний диференціал функції стану ентропії. Комбінуючи написане вище співвідношення і I початок термодинаміки, легко отримати такі співвідношення:

$$\delta Q = TdS = dU + PdV, \quad dU = TdS - PdV.$$

Аналітичний вираз II початку термодинаміки для квазістатичних процесів має вигляд:

$$\oint_{\text{квазіст}} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Знайдемо приріст ентропії одного моля ідеального газу. Підставляючи у I початок термодинаміки $dQ = C_V^\mu dT + PdV$ значення тиску з рівняння Менделєєва–Клапейрона $P = \frac{RT}{V}$, знайдемо:

$$dQ = C_V^\mu dT + \frac{RT}{V} dV.$$

Тоді

$$dS^\mu = \frac{dQ}{T} = C_V^\mu \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

звідси

$$S^\mu = \int C_V^\mu \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V}.$$

Якщо теплоємність не залежить від температури $C_V \neq f(T)$, після інтегрування отримаємо:

$$S^\mu = C_V^\mu \ln T + R \ln V + const.$$

Для ν молей матимемо:

$$S = \nu C_V^\mu \ln T + \nu R \ln V + const.$$

Отже, ентропія є адитивною функцією стану і, як вказано вище, визначена з точністю до довільної сталої величини.

§ 17. Фізичні властивості ентропії

Інтуїтивних уявлень, які полегшують розуміння сенсу ентропії, немає, це поняття не пов'язане з нашими повсякденними уявленнями. Чим, наприклад, відрізняється ентропія S відра з водою від ентропії навколишнього повітря?

Розглянемо властивості ентропії.

1. Ентропія – функція стану $\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$, приріст ентропії – dS , є її повним диференціалом.

2. Ентропія, як показано вище, – величина адитивна і визначена з точністю до адитивної сталої.

При переході одного моля ідеального газу зі стану 1 у стан 2 приріст ентропії є:

$$\Delta S^\mu = S_2^\mu - S_1^\mu = C_V^\mu \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Для довільної кількості речовини ν приріст ентропії запишеться у вигляді:

$$\Delta S = \nu \Delta S^\mu = \nu (S_2^\mu - S_1^\mu) = \nu (C_V^\mu \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}).$$

Нагадаємо, що ΔS не залежить від того, за яким квазістатичним шляхом здійснений цей перехід. З останнього рівняння видно, що ентропія – величина адитивна, її значення пропорційне кількості частинок у системі.

3. При квазістатичному адіабатичному процесі $\delta Q = 0$, отже, $dS = 0$ і ентропія не змінюється $S = const$, таким чином, адіабатичні процеси є ізоентропійними.

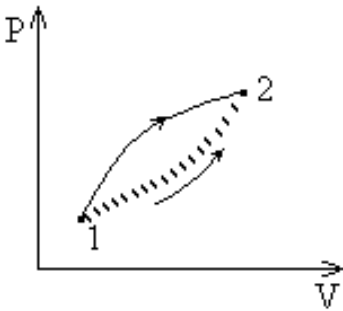


Рис. 19

4. Щоб з'ясувати подальші властивості ентропії, розглянемо II початок термодинаміки для необоротних процесів. Розглянемо два нескінченно близькі стани рівноваги 1 і 2. Нехай система переходить з 1 у 2 один раз за оборотним квазістатичним шляхом, другий раз за необоротним неквазістатичним шляхом (рис. 19). У кожному з

переходів система отримує від нагрівача кількість теплоти:

$$\delta Q_{\text{нест}} = dU + \delta A_{\text{нест}},$$

$$\delta Q_{\text{квазіст}} = dU + \delta A_{\text{квазіст}}.$$

Знайдемо їх різницю, враховуючи той факт, що внутрішня енергія системи є функцією її стану

$$\delta Q_{\text{нест}} - \delta Q_{\text{квазіст}} = \delta A_{\text{нест}} - \delta A_{\text{квазіст}},$$

але раніше було показано, що $\delta A_{\text{нест}} < \delta A_{\text{квазіст}}$, отже, $\delta Q_{\text{нест}} - \delta Q_{\text{квазіст}} < 0$, тобто $\delta Q_{\text{нест}} < \delta Q_{\text{квазіст}}$, але $\delta Q_{\text{квазіст}} = TdS$, звідси $TdS > \delta Q_{\text{нест}}$, отже, для неквазістатичних процесів можна написати:

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{нест}}}{T}.$$

Тоді, для елементарного збільшення ентропії у загальному випадку отримаємо:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} = & - \text{квазістатичний процес,} \\ > & - \text{неквазістатичний процес.} \end{cases}$$

Приріст ентропії при переході між кінцевими станами буде визначатися інтегралом:

$$\Delta S \geq \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}.$$

Для замкнутої, тобто адіабатично ізольованої системи $\delta Q = 0$, з попереднього співвідношення отримаємо:

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} = & - \text{квазістатичний, оборотний процес,} \\ > & - \text{необоротний процес.} \end{cases}$$

Для необоротних процесів $\Delta S > 0$, тобто ентропія у кінцевому стані більша, ніж ентропія у початковому стані $S_2 > S_1$, отже, ентропія адіабатично ізольованої системи завжди зростає при необоротних процесах у системі. При оборотних адіабатичних процесах $\Delta S = 0$, тобто $S = const$.

Це є закон зростання ентропії для необоротних процесів.

5. Розглянемо круговий процес.

$$S_2 - S_1 > \oint \frac{\delta Q_{\text{нест.}}}{T},$$

але $S_2 = S_1$ оскільки початковий і кінцевий стани співпадають, а ентропія є функція стану. Тоді з попереднього співвідношення отримуємо:

$$\oint_{\text{нест.}} \frac{\delta Q_{\text{нест.}}}{T} < 0.$$

Отримана нерівність називається нерівністю Клаузіуса для необоротних процесів.

Об'єднавши I і II початки термодинаміки, отримаємо:

$$TdS \geq dU + PdV \begin{cases} > & - \text{для необоротних,} \\ = & - \text{для оборотних процесів.} \end{cases}$$

Таким чином, ентропія є мірою необоротності процесів у замкнутій (адіабатично ізольованій) системі.

II початок термодинаміки встановлює факт існування однозначної функції стану ентропії S і її односторонньої зміни при неквазістатичних процесах в адіабатично ізольованих системах. (З однозначності функції ентропії S випливає, що різні адіабати не перетинаються, інакше можна було б побудувати вічний двигун II роду).

Як буде поводитися система, що знаходиться у стані з максимальною ентропією? У такій системі будь-який самодовільний процес привів би до зменшення ентропії, що заборонено законом її зростання. Але якщо процесів немає, значить, система знаходиться у стані рівноваги, причому сталої.

Стан з максимальною ентропією S_{max} є найбільш стійким станом системи. Вийти з цього стану система без зовнішнього впливу не може.

Ентропія як функція стану істотно відрізняється від енергії. Енергія не може бути ні створена, ні знищена, вона тільки перетворюється з одного виду на інший. Ентропія ж може створюватися і завжди створюється у будь-якому процесі переходу до стану рівноваги. Але одного разу створена, вона вже не може бути знищена без зовнішнього впливу.

Термін «ентропія» був введений Клаузіусом у 1865 р. Це слово походить від грецького *τροπή* (тропе), яке у перекладі означає перетворення. Сам Клаузіус вважав ентропію мірою спроможності тіл до перетворення.

Поширення другого початку термодинаміки на необоротні процеси було завершальним етапом у встановленні основ термодинаміки. Термодинаміка стала однією з найважливіших областей фізики, яка має, з одного боку, безпосереднє значення для техніки, з іншого – відіграє істотну роль у подальшій побудові єдиної фізичної картини світу.

§ 18. Приклади застосування II початку термодинаміки

1. Процес теплообміну. Нехай є адіабатично ізольована система, яка складається з двох тіл з температурами T_1 і T_2 , причому $T_1 > T_2$. Приведемо

тіла у контакт. Тепло буде самодовільно переходити від тіла з вищою до тіла з нижчою температурою, процес буде тривати, поки температури тіл не вирівняються. Наперед відомо, що це необоротний процес. Знайдемо зміну ентропії.

$$\text{Перше тіло віддає тепло } dS_1 = -\frac{\delta Q_1}{T_1}, \text{ друге отримує тепло } dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2}.$$

Кількість теплоти, віддана першим тілом, дорівнює кількості теплоти, отриманої другим тілом. Введемо позначення: $\delta Q_1 = \delta Q_2 = \delta Q$.

Повна зміна ентропії двох тіл з огляду на адитивність ентропії є:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

оскільки $T_1 > T_2$. Тобто приріст ентропії додатний $dS > 0$, і отже, ентропія зростає. Коли температури вирівнюються, тобто при $T_1' = T_2'$, $dS = 0$, $S = S_{max}$, процес припиняється. Зворотний процес неможливий, оскільки він був би пов'язаний зі зменшенням ентропії, а це заборонено законом її зростання.

Нагадаємо ще раз, що зміна ентропії S вказує на напрям самодовільних процесів в адіабатично ізольованих системах.

2. Розглянемо цикл Карно у змінних T, S і знайдемо його ККД (рис. 20). Перевага використання таких координат полягає у тому, що у них цикл Карно має вигляд прямокутника. Як показано вище, коефіцієнт корисної дії теплової машини визначається співвідношенням:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

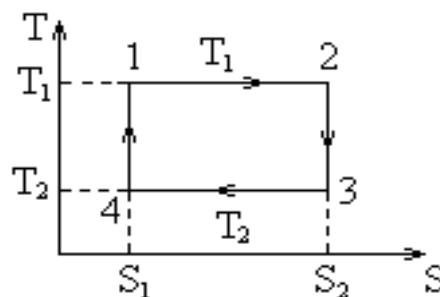


Рис. 20

Скористаємося рівністю Клаузіуса $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ для квазістатичних оборотних процесів, яким, як показано вище, є цикл Карно. Записавши зведену кількість теплоти для всіх ділянок циклу, отримаємо:

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} + \int_{(2)}^{(3)} \frac{dQ}{T} + \int_{(3)}^{(4)} \frac{dQ}{T} + \int_{(4)}^{(1)} \frac{dQ}{T} = 0.$$

На ділянці 1–2 робоче тіло контактує з нагрівником і отримує від нього кількість теплоти Q_1 за сталої температури T_1 , на ділянці 3–4 робоче тіло віддає холодильнику – Q_2 за сталої температури T_2 . На ділянках 2–3 і 4–1 робоче тіло адіабатично ізольоване. Тоді

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \int_{(3)}^{(4)} \frac{dQ}{T} = -\frac{Q_2}{T_2},$$

або

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Виконуючи елементарні перетворення, легко отримати:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Звідси

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Можна вчинити інакше. Врахуємо той факт, що площа під кривою, яка зображає процес у змінних T , S , дорівнює кількості теплоти, отриманій або відданій робочим тілом у даному процесі. Тоді площа циклу, що дорівнює $(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$, як і раніше, буде визначати роботу, здійснену за цикл, а кількість теплоти, отримана від нагрівника, дорівнюватиме площі прямокутника $S_1-I-2-S_2$, яка дорівнює $T_1(S_2 - S_1)$. Підставляючи отримані вирази у формулу для ККД, знайдемо:

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

Зауважимо, що наведений тут розгляд є значно компактнішим, ніж наведене вище визначення ККД у координатах P , V .

§ 19. Ентропія суміші газів. Парадокс Гіббса

Розглянемо два ідеальні гази в адіабатично ізольованій твердій оболонці, розділені непроникною перегородкою (рис. 21). Перегородку прибирають і гази перемішуються. Утворюється суміш тієї ж температури, оскільки система ізольована і гази ідеальні, тобто внутрішня енергія не залежить від об'єму. Поставимо питання, як зміниться ентропія цієї системи при перемішуванні газів? Завдання зводиться до

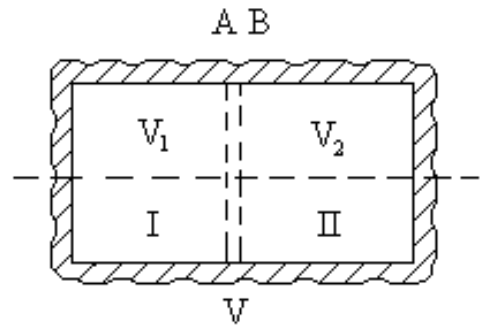


Рис. 21

обчислення інтеграла $\oint \frac{dQ}{T}$. Але такий процес перемішування газів необоротний. Значить, щоб знайти приріст ентропії, потрібно знайти квазістатичний, оборотний процес, який переводить систему з даного початкового у той самий кінцевий стан. Це можна зробити, наприклад, так: будемо вважати, що перегородка складається з двох напівпроникних перегородок A і B . A безперешкодно пропускає газ I і не пропускає газ II, B – навпаки. Комбінація таких перегородок $A + B$ дасть перегородку, яка буде непроникною для обох газів. Щоб забезпечити незмінність температури, приберемо адіабатичну оболонку і приведемо систему в контакт із термостатом тієї ж температури. Будемо пересувати перегородку A , вона пропускає газ I і не змінює його стан, а газ II розширюється за перегородкою. Робота з розширення відбувається за рахунок енергії, отриманої від термостата. В кінці він буде мати об'єм $V = V_1 + V_2$ і $T_2 = T_1$, зміна його температури $\Delta T = 0$. Після цього будемо рухати поршень B , і тепер розширюється газ I від V_1 до V і, як у попередньому випадку, $\Delta T = 0$. При такому розширенні гази виконують роботу, і для підтримки сталої температури використовується термостат, який надає енергію, необхідну для виконання роботи. Зміну ентропії ідеального газу, як показано вище, можна записати у вигляді:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1}.$$

Оскільки $T_1 = T_2$, то зміна ентропії I і II газів:

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1}; \quad \Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2}.$$

Оскільки ентропія – функція адитивна, то приріст ентропії суміші дорівнюватиме сумі приростів ентропій кожного з газів:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2},$$

нехай $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$. Тоді

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (\nu_1 + \nu_2) R \ln 2 = \nu R \ln 2 > 0.$$

Отже, ентропія при перемішуванні газів зростає. Цей факт становить зміст теореми Гіббса: ентропія суміші ідеальних газів дорівнює сумі ентропій цих газів, коли кожен окремо займає за температури суміші той же об'єм, що і вся суміш.

Що відбудеться, якщо по обидва боки перегородки будуть тотожні гази? Після перемішування стан системи не зміниться, а ентропія, відповідно до

отриманого результату, зросте. Нехай $\nu_1 = \nu_2 = \frac{1}{2}\nu$; $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, тоді

$$\Delta S = \nu R \ln 2.$$

Таким чином, стан системи не змінився, а ентропія зросла. Цей результат складає зміст парадоксу Гіббса.

При переході від суміші як завгодно близьких за своїми властивостями і розділених з цієї суміші газів до суміші однакових газів приріст ентропії ΔS відчуває стрибок – парадокс Гіббса.

Парадокс – правильне твердження, яке є незвичним, знаходиться у протиріччі з загальноприйнятими поняттями і про яке хочеться сказати, що цього не може бути.

Помилкове твердження, яке виглядає правдоподібно, називається паралогізмом.

Розв'язання парадоксу Гіббса полягає у тому, що не можна здійснити неперервний перехід від суміші різних, розділених із суміші, газів до тотожних газів, оскільки властивості хімічних елементів дискретні.

Детальніше опрацювати самостійно: Сивухин Д. В. Общий курс физики. – 1979. – Т. 2. – § 43, С. 136.

§ 20. Ентропія та ймовірність

Макроскопічний стан системи характеризується станом частинок, які входять до неї, тобто їх мікростаном. Будь-який мікростан характеризується ймовірністю його реалізації.

Одному макростану може відповідати багато мікростанів. Кількість мікростанів μ , за якою може здійснюватися даний макростан, називається термодинамічною ймовірністю w . При різних процесах система переходить зі стану менш ймовірного у більш ймовірний. При цьому видно зв'язок між поведінкою ймовірності та ентропії. Тому природньо спробувати їх зв'язати. Такий зв'язок був отриманий Л. Больцманом.

Розглянемо посудину, розділену на 2 частини (рис. 22). Знайдемо число мікростанів для реалізації заданого макростану при числі частинок $N = 4$. Знайдемо, якою кількістю способів можна розмістити ці частинки за двома половинками посудини так, щоб усі частинки були або у лівій, або у правій половині; 1 – у лівій, 3 – у правій; 3 – у лівій, 1 – у правій і по дві у кожній половині посудини. З урахуванням того, що термодинамічна ймовірність дорівнює кількості мікростанів, якою може бути реалізований даний макростан, матимемо:



Рис. 22

- | | | | |
|-------------|----|------------|----------|
| 1. 0 4; 4 0 | по | $\mu = 1;$ | $w = 1,$ |
| 2. 1 3; 3 1 | по | $\mu = 4;$ | $w = 4,$ |
| 3. 2 2 | | $\mu = 6;$ | $w = 6.$ |

Повна кількість можливих розміщень частинок за половинками посудини є:

$$\sum \mu_i = 16 = 2^N .$$

З проведеного розгляду можна зробити два висновки.

1. Термодинамічна ймовірність не може бути меншою за одиницю $w \geq 1$.
2. Термодинамічна ймовірність максимальна $w-max$ у рівноважному стані і $w-min$ у найбільш нерівноважному.

Можна показати у загальному випадку, що при наявності N частинок у посудині між половинками посудини їх можна розмістити 2^N кількістю способів. Як відомо з комбінаторики, число розміщень із N частинок по n і $N-n$ між двома половинками посудини, є:

$$Z = \frac{N!}{n!(N-n)!} .$$

Число розміщень максимальне Z_{max} при $n = \frac{N}{2}$, тобто при рівномірному розподілі часток у посудині.

Для зв'язку між ентропією S і термодинамічною ймовірністю w Больцман отримав формулу:

$$S = k \ln w ,$$

де k – стала Больцмана. Написане співвідношення називається формулою Больцмана для ентропії.

Чим більше безладу у системі, тим більшим числом мікростанів характеризується її макростан, тим більша ймовірність його реалізації, тим

більша ентропія у цьому стані. Отже, ентропію можна вважати мірою безладу в системі. Це твердження називається принципом Больцмана.

Конденсація пари, кристалізація рідини – процеси зі зменшенням ентропії, оскільки відбувається впорядкування. Але такі процеси не можуть проходити в ізольованих системах.

§ 21. Статистичний характер II початку термодинаміки

За Больцманом усі процеси у природі – це переходи з менш ймовірного стану в більш ймовірний. Найбільш ймовірним є стан хаотичного руху, в який самодовільно переходить будь-яка система з плином часу. Із точки зору статистичної фізики, процеси зі зменшенням ентропії не заборонені, але малоймовірні. Флуктуаційні процеси можуть приводити до зменшення ентропії. У цьому статистичний характер II початку термодинаміки. При флуктуаційних процесах система самодовільно переходить з рівноважного стану в нерівноважний з меншою ентропією. Це наслідок того, що у статфізиці II початок термодинаміки виконується у середньому, і тим краще, за чим більшим ансамблем відбувається усереднення.

Є принципова різниця трактування II початку термодинаміки у термодинаміці та статфізиці.

У термодинаміці – це абсолютно строгий закон зростання ентропії у адіабатично ізольованій системі, що не знає винятків.

У статфізиці закон зростання ентропії може порушуватися флуктуаційними процесами.

Опрацювати самостійно:

1. Теория «тепловой смерти» Вселенной. Сивухин Д. В. Общий курс физики. – 1979. – Т. 2. – § 42, п. 7, § 80, п. 6. Спасский Б. И. История физики. – 1964. – Т. 2. – С. 36–38.

2. Отрицательные температуры. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. – 1978. – § 94, С. 302–306.

§ 22. III початок термодинаміки

Дослід показує, що зі зниженням температури у системах проявляється тенденція до впорядкування (кристалізація, конденсація). Виникає питання: що сталося б з ентропією, якби можна було охолодити тіло до абсолютного нуля? Відповідь дає теорема Нернста (1906 р.), яка у формулюванні Планка має такий вигляд: при наближенні до абсолютного нуля температур ентропія прямує до цілком визначеної кінцевої границі. Усі процеси при абсолютному нулі температур, що переводять систему з одного рівноважного стану в інший рівноважний стан, відбуваються без зміни ентропії.

Іноді це твердження зводять у ранг III початку термодинаміки.

З першої частини теореми Нернста випливає, що є сенс говорити про ентропію тіла за абсолютного нуля температур. Приріст ентропії визначається інтегралом:

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}.$$

Зовсім неявним є той факт, що інтеграл буде сходитися за прямування температури до нуля. Сенс першої частини теореми Нернста полягає у тому, що інтеграл сходитьься.

Друга частина теореми стверджує, що границя, до якої прямує написаний вище інтеграл, за прямування температури до нуля не залежить від кінцевого стану системи.

Ймовірніше трактування поняття ентропії дозволяє зробити висновок про те, що при $T = 0$ і $S = 0$, оскільки $w = 1$.

Якщо за початок відліку прийняти $s(0) = 0$, то ентропія буде абсолютною. У такому разі теорему Нернста можна сформулювати наступним чином: за наближення температури до абсолютного нуля

абсолютна ентропія системи також прямує до нуля незалежно від того, які значення приймають при цьому всі інші параметри, що характеризують стан системи.

Абсолютний нуль принципово недосяжний, отже, про справедливість теореми Нернста можна робити висновок із поведінки речовини поблизу абсолютного нуля. Тому III початок термодинаміки можна сформулювати як принцип недосяжності абсолютного нуля.

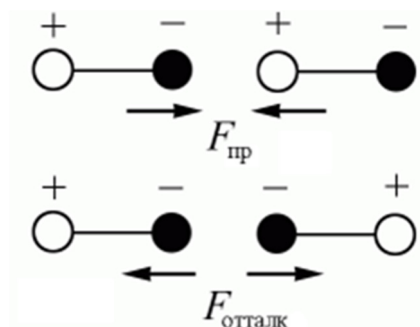
Глава IV. РЕАЛЬНІ ГАЗИ

§ 23. Характер взаємодії молекул реального газу

Закони ідеальних газів мають наближений характер. Відхилення від цих законів мають як якісний, так і кількісний характер. Рівняння Менделєєва–Клапейрона для реальних газів виконується тільки наближено. Більш глибокий характер мають якісні розбіжності. Відомо, що реальні гази можна перевести в рідкий і твердий стани, проте з рівняння Менделєєва–Клапейрона це ніяк не випливає.

Відхилення від законів ідеальних газів обумовлені тим, що між молекулами діють сили, які не були враховані при виводі рівняння Менделєєва–Клапейрона.

Природу сил притягання і відштовхування легко зрозуміти на якісному рівні. Незважаючи на електронейтральність молекул, заряди протилежних



знаків не суміщені в одній точці, тобто просторово розділені. Завдяки цьому навколо кожного атома або молекули виникає електричне поле, яке більш-менш швидко зменшується з відстанню. Це обумовлено тим, що просторово

розділені заряди, диполі, створюють у навколишньому просторі електричне поле. Під дією цього поля положення або рух зарядів змінюється, так позитивні заряди зміщуються за полем, негативні – у протилежному напрямку. Внаслідок цього, молекули будуть звернені одна до одної протилежними зарядами і будуть притягатися. Це природа сил притягання. На малих відстанях, коли перекриваються електронні оболонки частинок, які взаємодіють, однойменні заряди розташовуються близько один до одного і виникають сили відштовхування.

Будемо розглядати тільки гази, що складаються з електрично нейтральних частинок. Між ними діють хімічні та молекулярні сили. За своєю природою і ті, і інші зводяться до сил електричної взаємодії між елементарними зарядами, з

яких побудовано атоми і молекули. Отже, взаємодія зводиться до розгляду сил електричного притягання і відштовхування.

Енергія такої взаємодії визначається співвідношенням:

$$U(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6},$$

яке називається потенціалом Леннарда–Джонса, тут сталі величини a_i характеризують газ, що розглядається. У цьому співвідношенні враховано той факт, що на малих відстанях молекули відштовхуються, а на великих – притягуються.

Розглянемо процес взаємодії двох частинок з урахуванням залежності потенціальної енергії від відстані між ними $U(r)$, представленої на графіку. При дуже великих відстанях $r \rightarrow \infty$, потенціальна енергія прямує до нуля $U(r) \rightarrow 0$, при $r \rightarrow 0$, $U(r) \rightarrow \infty$. Знаючи $U(r)$, можна знайти силу взаємодії між молекулами

$$f_r = -\frac{dU}{dr}.$$

При $r > r_0$ $\frac{dU}{dr} > 0$, $f(r) < 0$ – це за своєю природою сили притягання.

При $r < r_0$: $\frac{dU}{dr} < 0$, $f(r) > 0$ –
сили відштовхування.

При $r = r_0$: $\frac{dU}{dr} = 0$, $f(r) = 0$ –
тобто сили притягання і відштовхування
компенсуються.

Нехай одна молекула нерухома, а друга рухається до неї з кінетичною енергією E_{k1} . До r_0 її швидкість зростає, потенціальна енергія, як видно з

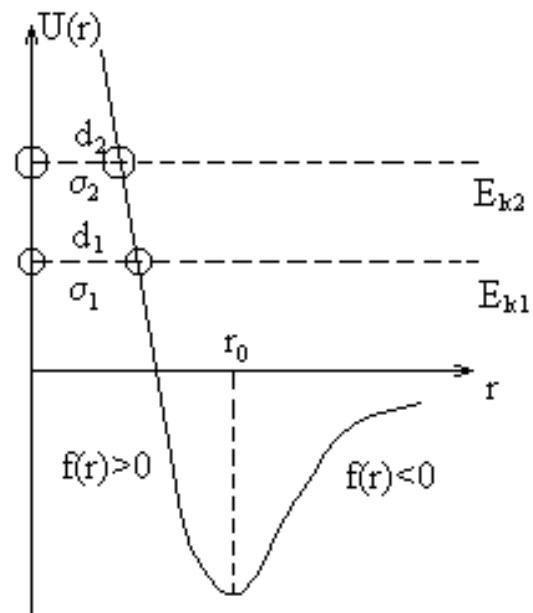


Рис. 23

рис. 23, зменшується, після r_0 – навпаки, оскільки починають діяти сили відштовхування.

Мінімальна середня відстань, на яку можуть зблизитися молекули, називається ефективним діаметром молекули d_{ef} . Таким чином, величина d_{ef} залежить від швидкості молекули, чим більша E_k , тим ближче будуть розташовані центри молекул при зіткненні, тим меншим буде ефективний діаметр (рис. 23). Якщо згадати, що кінетична енергія молекули залежить від температури газу, легко зрозуміти залежність від температури ефективного діаметра молекули.

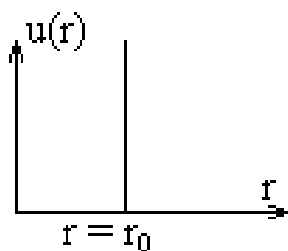


Рис. 24

У разі ідеального газу молекули розглядалися як ідеально тверді кулі, які взаємодіють між собою за законами абсолютно пружного зіткнення. Потенціал взаємодії для них представлений на рисунку 24. Кінетична енергія не залежала від відстані. При $r > r_0$ $U(r) = 0$, при

$r = r_0$ $U(r) \rightarrow \infty$, тобто є потенціальний бар'єр, через який частинка проникнути не може (рис. 24).

В теорії Ван-дер-Ваальса молекули розглядаються як тверді недеформовані кулі заданих розмірів, між якими існують сили притягіння. Потенціал такої взаємодії показаний на рис. 25. Причому відстань r_0 відіграє роль діаметра молекули. Вплив сил відштовхування зводиться до наявності кінцевих розмірів.

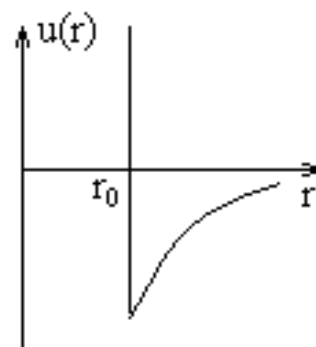


Рис. 25

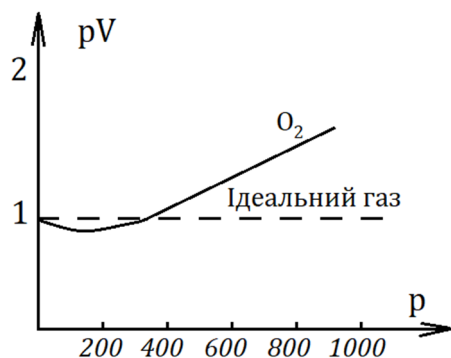


Рис. 26

Рівняння Менделєєва-Клапейрона $PV = RT$ добре описує стан реального газу тільки за високих температур T і порівняно низького тиску. Експеримент показує, що за сталої температури $T = const$ добуток тиску на об'єм не є сталим $PV \neq const$, як повинно бути для ідеального газу, пунктирна пряма на

рис. 26. Із підвищенням тиску добуток PV спочатку знижується, а потім зростає майже за лінійним законом (рис. 26). Це пряма вказівка на те, що не

можна нехтувати скінченністю розмірів молекул і їх взаємодією. Цей факт і був врахований Ван-дер-Ваальсом при побудові рівняння стану реального газу.

Зі збільшенням тиску зростає густина газу і зменшується середня відстань між молекулами. Усе більш істотною стає скінченність розмірів молекул, оскільки частину об'єму займають самі молекули і вона недоступна для їх руху. Вказаний аналіз уперше був проведений французьким фізиком Е. Амага у період з 1878 по 1893 рр.

§ 24. Побудова рівняння Ван-дер-Ваальса

Сили притягання прагнуть зблизити молекули, їх дія аналогічна додатковому зовнішньому тиску. Взаємне притягання зменшує тиск на стінки посудини, у якій міститься газ, оскільки зменшується імпульс, який передається у процесі взаємодії зі стінкою. Будемо вважати, що взаємодія будь-якої молекули з іншими не залежить від її положення в об'ємі. У результаті з урахуванням сил притягання тиск реального газу виявляється меншим, ніж тиск ідеального газу $P_p < P_{id}$. Нехай P_i – тиск, обумовлений силами притягання. Він називається внутрішнім, або молекулярним тиском:

$$P_i = \frac{f_{nprum}}{S}.$$

Сили притягання, що діють на 1 молекулу, пропорційні концентрації газу n , кількість молекул у шарі біля стінки також пропорційна n , отже, внутрішній тиск пропорційний квадрату концентрації $P_i \sim n^2$, $n \sim \frac{1}{V}$, тоді

$P_i = \frac{a}{V^2}$, де стала a визначається природою газу, характеризує сили

притягання між молекулами газу. Для одного моля ідеального газу $P_{id} = \frac{RT}{V_\mu}$,

тоді для реального газу можна написати:

$$P = P_{id} - P_i = \frac{RT}{V_\mu} - P_i.$$

Звідси:

$$(P + P_i)V_\mu = RT.$$

Тут і надалі літерою P позначається тиск реального газу. Урахування сил притягання приводить до того, що тиск реального газу зменшується порівняно з тиском ідеального газу.

Врахуємо тепер власний об'єм молекул. Ця поправка пов'язана з дією сил відштовхування. Центри молекул не можуть зблизитися менше, ніж на

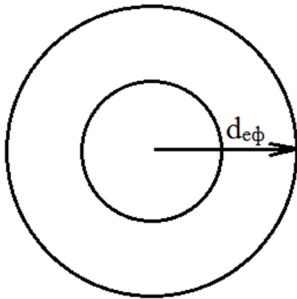


Рис. 27

відстань $d_{эф}$. Розглянемо взаємодію двох молекул 1 і 2. Вчинимо так само, як при розгляді явищ переносу. Оточимо одну молекулу (2) сферою огорожі радіусу $d_{эф}$ і будемо вважати її нерухомою (рис. 27). Тоді молекула 1 рухається з подвоєною кінетичною енергією E_k , але вона не може проникнути всередину сфери огорожі,

тобто об'єм сфери огорожі $V_{сф} = \frac{4}{3}\pi d^3$ недоступний для її руху, але власний об'єм двох молекул дорівнює:

$$V^{(1+2)} = V_1 + V_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{8}{3}\pi r^3 = \frac{1}{3}\pi d^3 = \frac{1}{4}V_{сф},$$

тобто об'єм сфери огорожі дорівнює збільшеному у чотири рази власному об'єму обох молекул, що взаємодіють:

$$V_{сф} = 4(V_1 + V_2).$$

Далі зробимо так. Половину всіх молекул зафіксуємо і оточимо їх сферами огорожі, другу половину будемо розглядати як матеріальні точки, які рухаються з подвоєною енергією, щоб не змінилася середня енергія, а отже – і температура системи. Об'єм, який займають усі сфери огорожі, позначимо b ,

тоді об'єм доступний для руху буде $(V - b)$. Величину b легко розрахувати, оскільки вона дорівнює об'єму сфери огорожі, помноженому на половину всіх молекул:

$$b = \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{2}{3} \pi d^3 N = \frac{2}{3} \pi 8r^3 N = 4N \frac{4}{3} \pi r^3 = 4V_{\text{мол}}.$$

Із наведеного розрахунку видно, що величина b дорівнює збільшеному у чотири рази власному об'єму всіх молекул. Урахування власних розмірів молекул (сил відштовхування) приводить до збільшення тиску реального газу порівняно з тиском ідеального газу. Цей факт має достатньо просте пояснення. Оскільки частина об'єму, яка зайнята самими молекулами, недосяжна для руху молекул, вони будуть частіше зіштовхуватись зі стінкою, тому що під час зіткнення імпульс практично миттєво передається на відстань порядку ефективного діаметра, у такий спосіб зменшується середній час між зіткненнями тобто збільшується їх кількість. Отже, збільшується середній імпульс, який передається одиниці площі стінки за одиницю часу – тиск.

Спільне урахування сил притягання і відштовхування приводить до рівняння стану одного моля газу:

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

Це рівняння називається рівнянням Ван-дер-Ваальса, воно отримано у 1873 р.

Якщо маємо не один моль, тоді $V = \frac{m}{\mu} V_{\mu}$; $V_{\mu} = \frac{\mu}{m} V$. Для довільної

маси газу рівняння Ван-дер-Ваальса матиме вигляд:

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

Газ, який підпорядковується написаному рівнянню, називається газом Ван-дер-Ваальса. За умови, що $b \ll V$ і $\frac{a}{V^2} \ll P$, це рівняння переходить у рівняння Менделєєва–Клапейрона:

$$P \left(1 + \frac{a}{PV_\mu^2} \right) V_\mu \left(1 - \frac{V}{V_\mu} \right) = RT \Rightarrow PV_\mu = RT.$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса тільки якісно описує поведінку реальних газів, кількісне узгодження погане. Одна з причин полягає у тому, що при розгляді були враховані тільки парні зіткнення, у той час як при великій густині помітну роль відіграють зіткнення більшої кратності. Крім того, у дійсності, як показано вище, ефективний діаметр залежить від температури $d_{ef} = f(T)$, а у рівнянні цей факт не врахований, оскільки вважається, що $b = const$.

Рівняння Ван-дер-Ваальса, проте, вже якісно описує, як буде показано нижче, фазові перетворення рідина–газ.

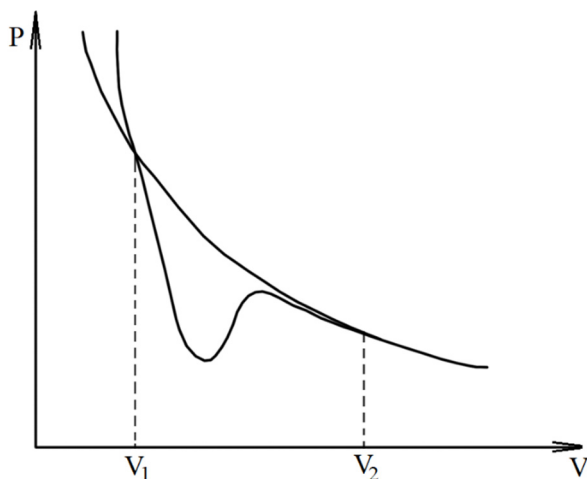


Рис. 28

a і b залежать від сил взаємодії між молекулами, а отже, вони різні для різних газів. У цьому сенсі рівняння Менделєєва–Клапейрона більш універсальне.

В області малої густини обидва рівняння дають однакове значення тиску – криві збігаються (рис. 28).

При середній густині тиск реального газу менший, ніж ідеального, область об'ємів $V_1 < V < V_2$. Ізотермічна

стисливість реального газу $\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, у цій області більша за стисливість

ідеального газу, оскільки основну роль відіграють сили притягання. При великій густині (малих об'ємах $V < V_1$) тиск реального газу більший, ніж

ідеального $P > P_{i0}$, стисливість реального газу менша. Тут основне значення мають сили відштовхування.

§ 25. Ізотерми Ван-дер-Ваальса

Рівняння Ван-дер-Ваальса можна привести до вигляду (розкривши дужки і привівши подібні):

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0.$$

Це рівняння третього степеня щодо об'єму. Усі його коефіцієнти дійсні, отже, воно має або 3 дійсні корені, або 1 дійсний і 2 уявні. На рис. 29 представлена еволюція форми кривої зі збільшенням температури $T_5 > T_4 > \dots > T_1$. Кожному кореню відповідають точки перетину ізотерми з ізобарою (рис. 29). За високих температур, відповідно до сказаного вище, ізотерми Ван-дер-Ваальса переходять у ізотерми ідеального газу (T_5). Чим нижче температура, тим яскравіше виражена конфігурація кривої.

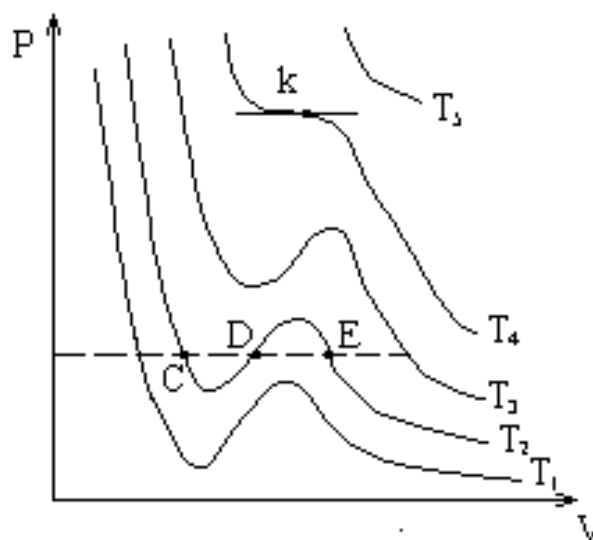


Рис. 29

В області низьких температур є три різних дійсних корені. При T_4 у точці K усі три корені збігаються, для кривої це точка перегину. Температура, за якою це відбувається $T_4 = T_k$, називається критичною температурою. Тиск і об'єм у цій точці також називаються критичними. Дотична у точці перегину K горизонтальна, отже, в цій точці і перша, і друга похідні дорівнюють нулю:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Додавши до цих рівнянь рівняння Ван-дер-Ваальса, отримаємо систему рівнянь для визначення критичних параметрів. Однак такий підхід вимагає доволі громіздкого розрахунку, оскільки доводиться мати справу з системою трьох рівнянь, одне з яких – третього степеня.

Можна вчинити й інакше. Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для критичних значень тиску і температури:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_k}{P_k}\right)V^2 + \frac{a}{P_k}V - \frac{ab}{P_k} = 0.$$

Але, з іншого боку, у критичній точці можна записати, з урахуванням того, що усі три корені збігаються,

$$(V - V_k)^3 = 0 = V^3 - 3V^2V_k + 3VV_k^2 - V_k^3 = 0.$$

У критичній точці ці два многочлени повинні співпадати. Як відомо з математики: два многочлени співпадають тоді і тільки тоді, коли співпадають коефіцієнти при однакових ступенях. Порівнюючи відповідні коефіцієнти, отримаємо систему рівнянь для визначення критичних параметрів:

$$\left. \begin{array}{l} b + \frac{RT_k}{P_k} = 3V_k \\ \frac{a}{P_k} = 3V_k^2 \\ \frac{ab}{P_k} = V_k^3 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} RT_k + bP_k = 3V_kP_k \\ a = 3V_k^2P_k \\ ab = P_kV_k^3 \end{array} \right\}.$$

Розв'язуючи написану систему, знайдемо:

$$V_k = 3b; \quad P_k = \frac{a}{27b^2}; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

Значення критичних параметрів можна знайти експериментально, тоді з написаних співвідношень можна знайти сталі a і b , які входять до рівняння Ван-дер-Ваальса.

Введемо критичний коефіцієнт:

$$K_k = \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8a \cdot 27b^2}{27ba \cdot 3b} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Його величина, за Ван-дер-Ваальсом, однакова для усіх газів. Насправді для кожного газу є свій критичний коефіцієнт K_k , і він завжди більший за його ван-дер-ваальсівське значення.

У критичній точці

$$P_k V_k = \frac{3}{8} RT_k,$$

тобто газ не можуть вважатися у цій точці ідеальними.

Розглянемо, як зміниться вигляд рівняння Ван-дер-Ваальса, якщо за одиниці вимірювання відповідних параметрів прийняти їх критичні значення – P_k, V_k, T_k . Тиск, об'єм і температура, виражені у таких безрозмірних одиницях, називаються зведеними:

$$\pi = \frac{P}{P_k}; \quad \omega = \frac{V}{V_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

Тоді:

$$V = \omega V_k = 3b\omega; \quad P = \pi P_k = \frac{a\pi}{27b^2}; \quad T = \tau T_k = \frac{8\tau a}{27bR}.$$

Підставляючи отримані значення об'єму, тиску і температури у рівняння Ван-дер-Ваальса, отримаємо

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

Рівняння, записане в такій формі, більш універсальне, оскільки не містить ніяких параметрів досліджуваної речовини. Рівняння, записане через зведені параметри, називається зведеним рівнянням стану. Особливість цього рівняння полягає у тому, що у безрозмірних змінних усі газу мають однакову ізотерму.

Зведені рівняння стану однакові для всіх речовин. Це твердження називається законом відповідних станів, тобто якщо для двох різних газів будуть співпадати два приведені параметри, то і третій параметр для них буде однаковим.

Відповідними називаються такі стани різних речовин, які мають однакові значення зведених параметрів π, ω, τ .

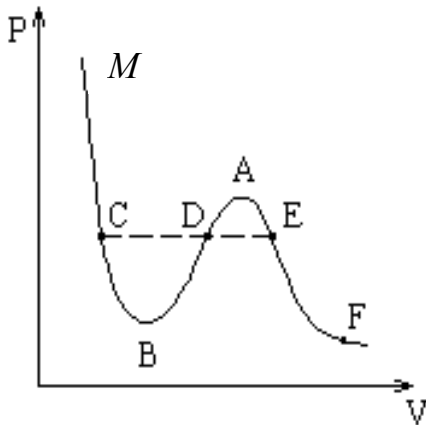


Рис. 30

Повернемося ще раз до ізоТЕРми Ван-дер-Ваальса і розглянемо ділянку $CBDAE$ (рис. 30). На ділянці BA тиск зростає зі зростанням об'єму, але одною з умов стійкості стану фізично однорідної речовини є зменшення тиску зі зростанням об'єму за постійної температури:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

На ділянці BA ця вимога не виконується, значить, тут стани вкрай нестійкі, а отже, практично реалізовані бути не можуть. Реальна ізоТЕРма розпадається на дві ділянки AF і MB . Водночас ділянка AF характеризується великими об'ємами (малою густиною), тобто відповідає газоподібному стану. Ділянка MB характеризується малими об'ємами (великою густиною), вона описує рідкий стан. Отже, за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса можна описувати не тільки однофазний стан, але і фазовий перехід рідина–газ.

§ 26. Порівняння ізоТЕРм Ван-дер-Ваальса з реальними ізоТЕРмами

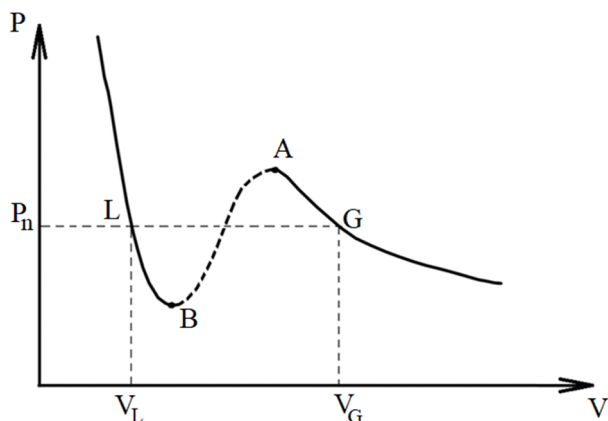


Рис. 31

У попередньому параграфі було показано, що ділянка BA ізоТЕРми Ван-дер-Ваальса на практиці не реалізується. Тобто реальна ізоТЕРма повинна розпастися на дві ділянки (рис. 31). Природно припустити, що ці ділянки відповідають різним

фазовим станам речовини. При $V > V_A$ – це газ, при $V < V_B$ – це рідина. Таким чином, рівняння Ван-дер-Ваальса поширюється на область рідкого стану. Якщо стискати доволі розріджений газ уздовж ізотерми, то природно припустити, що можна досягти точки A . Однак, як було вперше виявлено ван Марумом (Голландія) в кінці XVIII ст., цього не відбувається. При досягненні точки G тиск перестає зростати і залишається постійним до точки L . При цьому газ у точці G починає конденсуватися, при русі вздовж GL система знаходиться у двофазному стані, і у точці L увесь газ переходить у рідину, далі вже стискається рідина, чим і пояснюється різке зростання тиску.

Ділянка LG відповідає співіснуванню рідкого та газового станів, це двофазна система, газ знаходиться у рівновазі зі своєю рідиною. Такий газ називається насиченою парою, його тиск P_n . Точка G є точкою конденсації газу за заданого тиску, точка L – точка кипіння за того ж тиску. Із рис. 31 видно, що тиск насиченої пари за заданої температури не залежить від об'єму, він залежить від природи речовини.

Стани на ділянках AG і LB називаються метастабільними станами. Розглянемо їх більш детально.

1. Ділянка AG . Якщо пару очистити від усіляких домішок пилу, іонів і т. ін., то при досягненні тиску насиченої пари P_n конденсація не почнеться, оскільки будуть відсутні центри конденсації. Тобто пару можна стиснути до тисків, більших за тиск насиченої пари $P > P_n$ за даної температури. Такий стан називається пересиченою парою. Досить потрапити пилинці – відбудеться різка конденсація, система стрибком повернеться на рівноважну пряму LG для двофазної області.

2. Ділянка LB . Ця ділянка ізотерми відповідає затримці утворення парової фази при ізотермічному розширенні рідини, тобто тиск у системі менший за тиск насиченої пари $P < P_n$. Цей стан називається розтягнутою або перегрітою рідиною. Такий стан можна реалізувати за відсутності центрів кипіння, наприклад, бульбашок повітря. Достатньо найменшого впливу – і рідина закипає, повертаючись на рівноважну пряму LG .

Розглянемо множину експериментальних ізотерм (рис. 32). З підвищенням температури горизонтальна ділянка скорочується і стягується у точку за критичної

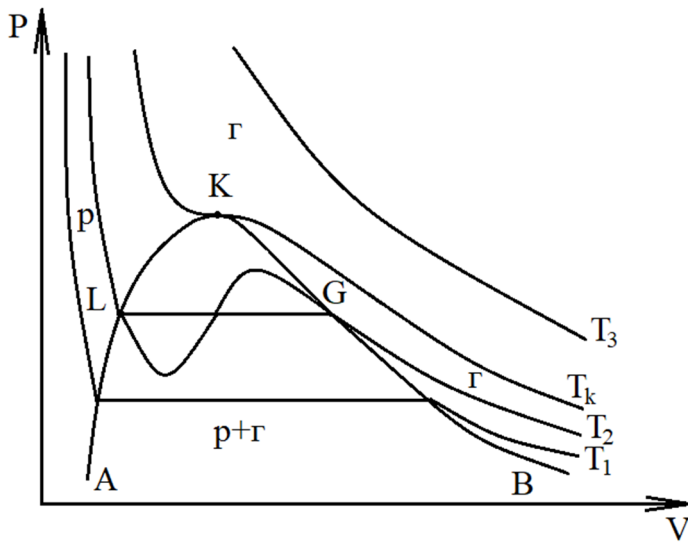


Рис. 32

температури $T = T_k$. Тобто густини рідини і газу з підвищенням температури зближуються і у критичній точці збігаються. Отже, у критичній точці зникає будь-яка різниця між рідиною і газом. У цьому сенсі кажуть, що у критичній точці перехід речовини з газоподібного

стану в рідкий, і навпаки відбувається неперервно. Вище критичної температури T_k речовина не може знаходитися у рідкому стані. Це вперше було відзначено Менделєєвим, який назвав критичну температуру T_k температурою абсолютного кипіння. Стани під кривою AKB відповідають двофазним станам, над кривою – однофазним, лівіше AK – рідина, правіше KB – газ. При переході по горизонталі з точки L у точку G , розширюючи речовину при незмінній температурі, маємо випаровування, при зворотному переході – конденсацію. Причому шляхом стиснення газ можна перевести в рідкий стан тільки у тому випадку, якщо його температура нижча за критичну $T < T_k$. За температури, вищої за критичну $T > T_k$, ніяким стисненням цього зробити не можна. Усі ці результати були отримані у роботах Томаса Ендрюса (Англія) в період із 1861 по 1869 рр. Він установив, що стисненням газ можна перетворити на рідину тільки тоді, коли його температура нижча за критичну. Але це неможливо зробити ніяким підвищенням тиску, якщо його температура вища за критичну.

§ 27. Правило площ Максвелла

Визначимо положення горизонтальної ділянки на реальній ізотермі. Будемо розглядати замкнений контур $GDCBLCG$ (рис. 33). Процес квазістатичний, отже, $\oint \frac{dQ}{T} = 0$. Але контур побудований на ізотермі, тоді $\oint dQ = 0$, оскільки $T = const$.

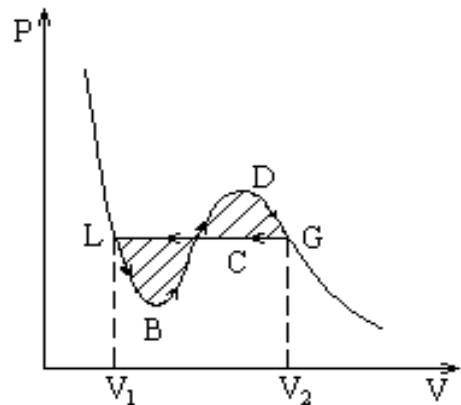


Рис. 33

Використаємо І початок термодинаміки

$dQ = dU + dA = dU + PdV$. Внутрішня енергія є функцією стану, отже, $\oint dU = 0$, але тоді і сумарна робота у цьому циклі дорівнює нулю $\oint PdV = 0$.

Отже, можна написати:

$$\int_{GCL} PdV + \int_{LBCDG} PdV = 0.$$

Змінивши границі інтегрування в першому інтегралі, отримаємо:

$$\int_{LCG} PdV = \int_{LBCDG} PdV,$$

тобто площа прямокутника V_1LCGV_2 повинна дорівнювати площі криволінійної фігури $V_1LBCDGV_2$. Звідси випливає рівність площ $LBCL$ і $CDGC$. Площі, обмежені ізотермою Ван-дер-Ваальса і горизонтальною ділянкою реальної ізотерми, над цією ділянкою і під нею повинні бути однаковими. Уперше це правило довів Максвелл, воно називається правилом Максвелла, або правилом площ Максвелла.

§ 28. Внутрішня енергія реального газу

В ідеальному газі внутрішня енергія визначається тільки кінетичною енергією хаотичного руху його молекул, оскільки сили взаємодії між молекулами відсутні, точніше, не враховуються. У реальних газах є сили взаємодії, і отже, необхідно враховувати потенціальну енергію взаємодії

молекул. Отже, внутрішня енергія реального газу буде складатися з кінетичної і потенціальної енергії його молекул. Зважаючи на наявність теореми про рівнорозподіл кінетичної теорії за ступенями свободи вона однозначно визначається температурою газу і не залежить від об'єму, який він займає. Кінетична енергія дорівнюватиме $E_k = C_V T$, як було показано раніше.

Якщо користуватися, як і раніше, моделлю твердих куль, то необхідно враховувати тільки сили притягання. Потенціальна енергія E_p буде залежати від середньої відстані між частинками, тобто від об'єму. Робота з розширення газу є робота проти внутрішніх сил притягання, які зумовлюють внутрішній тиск: $\delta A = P_i dV$. Тоді

$$E_p = \int P_i dV = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} + const.$$

Оскільки сама внутрішня енергія, як зазначено вище, визначена з точністю до адитивної сталої, можна покласти $const = 0$. Тоді

$$U^\mu = C_V^\mu T - \frac{a}{V_\mu}$$

для одного молю. Для довільної маси газу матимемо:

$$U = \nu \left(C_V^\mu T - \frac{a}{V_\mu} \right).$$

При адіабатичному розширенні газу без здійснення роботи (у вакуум) $dU = 0$, відповідно до I початку термодинаміки, але для реального газу

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV = 0,$$

звідси знайдемо зміну температури при такому процесі:

$$dT = -\frac{a}{C_V V^2} dV.$$

Таким чином, якщо враховувати у явному вигляді тільки сили притягання, при адіабатичному розширенні реального газу у вакуум він буде охолоджуватися, на відміну від ідеального газу, де за тих же умов температура залишається сталою $T = const$.

Газ охолоджується, оскільки робота проти сил притягання в цих умовах виконується за рахунок кінетичної енергії хаотичного руху, вона зменшується і температура знижується.

§ 29. Ефект Джоуля–Томсона

Розширення ідеального газу в вакуум відбувається без зміни температури, водночас розширення реального газу в вакуум повинне супроводжуватися зміною температури. Причому цей процес повинен проводитися адіабатично.

Експерименти, проведені Джоулем і Томсоном у період із 1852 по 1862 рр. з вивчення цього явища, привели до

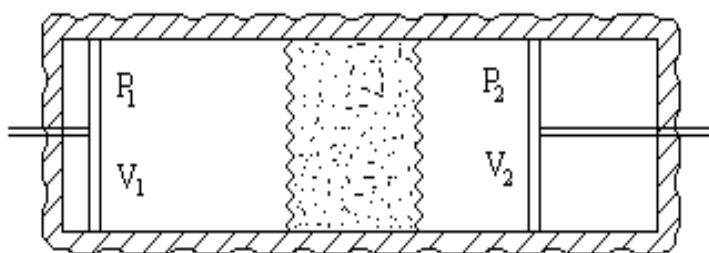


Рис. 34

відкриття нового важливого фізичного ефекту – ефекту Джоуля–Томсона. Експеримент полягав у наступному: деяка маса газу, наприклад, 1 моль, протікає зліва направо через пористу перегородку в теплоізольованому циліндрі (рис. 34). Газ тече повільно, тобто течія стаціонарна, по обидва боки перегородки він знаходиться у стані термодинамічної рівноваги. Тиски P_1 і P_2 по обидва боки перегородки підтримуються постійними працюючим компресором, який здійснює роботу, і в цьому принципова відмінність від адіабатичного розширення у вакуум. Температури T_1 і T_2 визначалися експериментально.

Розширення газу через пористу перегородку називається дроселюванням. Дроселем називається будь-який пристрій, який є опором для протікання газу. Для підтримки стаціонарного процесу потрібен, як зазначалося вище, компресор.

Стационарна течія газу через перегородку називається процесом Джоуля–Томсона.

Явище зміни температури газу при його адіабатичному розширенні дроселюванням від одного постійного тиску до іншого називається ефектом Джоуля–Томсона. Розрізняють диференціальний та інтегральний ефекти Джоуля–Томсона.

Кількісно ефект характеризується коефіцієнтом Джоуля–Томсона, який дорівнює відношенню зміни температури до перепаду тисків:

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} .$$

Розрахуємо μ для випадку диференціального ефекту Джоуля–Томсона, тобто за умови невеликого перепаду тисків. Зліва робота здійснюється над газом при постійному тиску:

$$A_1' = P_1 V_1 = -A_1,$$

Робота газу тут від'ємна: $A_1 = -P_1 V_1$. Праворуч від перегородки робота здійснюється газом $A_2 = P_2 V_2$. Повна робота, виконана газом, є

$$A = A_2 + A_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1.$$

Оскільки процес адіабатичний $\Delta Q = 0$, перший початок термодинаміки у цьому випадку запишеться у вигляді:

$$\Delta U + A = 0.$$

Підставляючи знайдений вираз для повної роботи, отримаємо:

$$U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0,$$

або

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1.$$

Тобто у процесі Джоуля–Томсона $U + PV = I = const$. Введена тут функція I називається ентальпією. Оскільки ентальпія зберігається, процес Джоуля–Томсона є ізоентальпійним.

Для ідеального газу внутрішня енергія U і добуток тиску та об'єму PV залежать тільки від температури, значить, і ентальпія ідеального газу є функцією тільки його температури $I_{id} = f(T)$, але тоді рівність ентальпій означає рівність температур. Таким чином, для ідеального газу коефіцієнт Джоуля–Томсона дорівнює нулю.

Нагадаємо, що внутрішня енергія ідеального газу є функцією тільки його температури – закон Джоуля.

При проведенні експериментів з'ясувалося, що для більшості газів температура знижувалася, а для деяких, зокрема для водню H_2 , – підвищувалася. Для пояснення явищ, які спостерігалися, розглянемо теорію ефекту Джоуля–Томсона.

Приріст ентальпії можна записати у вигляді:

$$dI = dU + PdV + VdP.$$

Скористаємося І початком термодинаміки: $dU = dQ - PdV = TdS - PdV$, оскільки процес квазістатичний. Підставляючи dU у вираз для ентальпії, отримаємо:

$$dI = dQ - PdV + PdV + VdP = dQ + VdP = TdS + VdP.$$

При постійному тиску $P = const$ приріст ентальпії дорівнює отриманій кількості теплоти $dI = dQ|_p$, але $dQ|_p = C_p dT$. Отже, незалежними змінними для ентальпії можна вибрати температуру і тиск $I = I(T, P)$. Таким чином, ентальпія є функцією стану, приріст якої дорівнює кількості теплоти, отриманої системою в ізобарному процесі. Іноді її називають тепловмістом системи.

Запишемо приріст ентальпії як її повний диференціал

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T dP. \quad (**)$$

Але з іншого боку, $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p$;

$$dI = dQ + VdP = C_p dT + VdP.$$

Знайдемо $\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$. Знову скористаємося I початком термодинаміки:

$$dU = TdS - PdV.$$

Для будь-яких змінних, як відомо з математики, будуть справедливі такі співвідношення, оскільки внутрішня енергія – функція неперервна:

$$\frac{\partial U}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y} - P \frac{\partial V}{\partial y},$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x},$$

тобто друга похідна не залежить від порядку диференціювання

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} - P \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y},$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} - P \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}.$$

Прирівнюючи, отримаємо, вибравши незалежними змінними: $x = T$, $y = P$:

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

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

Частина похідних дорівнює нулю, оскільки T і P – незалежні змінні. Згадаємо, що

$$dI = TdS + VdP,$$

тобто

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$
$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Підставляючи все у (**), отримаємо:

$$dI = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dP = 0,$$

оскільки процес Джоуля–Томпсона ізоентальпійний. Звідси знайдемо диференціальний коефіцієнт Джоуля–Томпсона:

$$\mu = \frac{dT}{dP} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}.$$

Неважко побачити, що для ідеального газу $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$, $\frac{RT}{P} = V$ і $\mu = 0!$

Для спрощення запису введемо ізобаричний коефіцієнт розширення газу:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Він визначає відносну зміну об'єму при зміні температури на одиницю за сталого тиску. Тоді

$$\mu = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1).$$

Знак ефекту визначається величиною добутку αT . Покажемо це.

1. $\alpha T > 1$; $\mu > 0$; $\frac{dT}{dP} > 0$, але $P_2 - P_1 < 0$, значить, і $T_2 - T_1 < 0$, тобто

при такому розширенні температура газу знижується. При $\mu > 0$ ефект називається позитивним. У цьому випадку головну роль відіграють сили притягання між молекулами.

2. $\alpha T < 1$; $\mu < 0$; оскільки $P_2 - P_1 < 0$, значить, $T_2 - T_1 > 0$, тобто температура підвищується. Ефект негативний. Для пояснення негативного ефекту необхідно у явному вигляді врахувати сили відштовхування між молекулами, оскільки у цьому випадку вони відіграють головну роль. При розширенні газу сили відштовхування виконують роботу, збільшується кінетична енергія, отже, зростає температура газу.

3. $\alpha = \frac{1}{T}$ – ідеальний газ, $\mu = 0$, як і повинно бути.

Ефект Джоуля–Томпсона змінює знак. Температура, за якої це відбувається, називається температурою інверсії: T_i . Для більшості газів температура інверсії набагато вища за критичну температуру $T_i \gg T_k$. Для водню H_2 і гелію He температура інверсії нижча за кімнатну температуру $T_i < T_{кімн}$, тому водень при розширенні нагрівався.

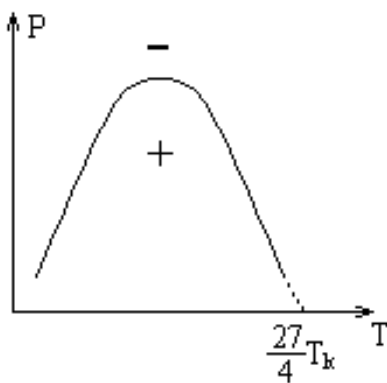


Рис. 35

Сукупність точок інверсії називається кривою інверсії (рис. 35). Для газу Ван-дер-Ваальса,

обчисливши $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, знайдемо $\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$.

Диференціальний коефіцієнт ефекту Джоуля–Томпсона дорівнює нулю $\mu = 0$ при $T = \frac{2a}{Rb}$. Це і є

температура інверсії T_i , якщо врахувати, що $T_k = \frac{8a}{27Rb}$, то отримаємо:

$$T_i = \frac{27}{4} T_k \approx 6,7 T_k.$$

Кілька слів про інтегральний ефект. Оскільки він відбувається при значній різниці тисків, то для визначення ΔT необхідно виконати інтегрування:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_p} dP.$$

При інтегральному ефекті виходять значні різниці температур $T_2 - T_1$. Наприклад, вуглекислий газ CO_2 при $P_1 = 200$ атм і $P_2 = 1$ атм твердне, а водень H_2 при різкому розширенні настільки нагрівається, що може навіть спалахнути.

Основне застосування ефекту – скраплення газів і отримання низьких температур. Уперше отримати газоподібну речовину у рідкому стані вдалося Фарадею у 1823 р., він перевів газ хлор у рідину.

Самостійно опрацювати: Методы получения низких температур. Сжижение газов. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. – 1978. – §§ 113, 114, 115, 116.

Для довідок наведемо температури кипіння деяких газів:

$$H_2 - 20 \div 14 \text{ K}, O_2 - 90 \div 54 \text{ K}, He - 4 \div 0,7 \text{ K}.$$

Отже, ми з'ясували, що за високих температур і низьких тисків усі гази поведуться близько до ідеальних. За низьких температур і високих тисків спостерігаються відхилення від ідеальності. Але що є високі, а що низькі температури? Це можна визначити, використовуючи закон відповідних станів:

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

де $\tau = \frac{T}{T_k}$, якщо $\tau < 1$, $T < T_k$ і температури низькі; $\tau > 1$, $T > T_k$ і температури високі.

Для пари води критична температура $T_k = 647 \text{ K}$; для них кімнатна температура 290 K дуже низька.

Для кисню O_2 $T_k = 154 \text{ K}$, і кімнатна температура $T = 290 \text{ K}$ – висока, для водню H_2 $T_k = 33 \text{ K}$, для гелію He $T_k = 5,8 \text{ K}$.

Оскільки $T_i = 6,7 T_k$, з наведених вище даних стає ясно, чому для водню H_2 і гелію He спостерігався негативний ефект Джоуля–Томсона за кімнатних температур.

§ 30. Методи отримання низьких температур і скраплення газів

Наведемо короткий огляд основних методів отримання низьких температур.

1. Випаровування рідин.

2. Використання ефекту Джоуля–Томпсона. Використовувати ефект Джоуля–Томсона для скраплення газів було запропоновано у кінці XIX ст. незалежно англійським фізиком Дьюаром і німецьким – Лінде. Лінде запропонував пристрій для скраплення газів, який називається машиною Лінде. Принцип дії машини заснований на неперервному теплообміні між газами після і до дроселювання, внаслідок чого знижується температура аж до температури конденсації.

3. Оборотно адіабатне розширення газу зі здійсненням внутрішньої роботи. Зміну температури, яка отримується цим методом, можна розрахувати за формулою:

$$T_2 - T_1 = \int \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP.$$

Недолік даного методу полягає у тому, що доводиться працювати з високими тисками і великими кількостями газу. Використовуючи рідкий гелій-3 отримують $T \approx 0,3 \text{ K}$.

Для отримання найнижчих температур використовують метод адіабатичного розмагнічування. Ідея методу полягає у наступному: у

киплячий гелій, отриманий після скраплення, поміщують феромагнетик, наприклад, кусок заліза і намагнічують його, вмикаючи магнітне поле. Після того, як залізо намагнітиться, поле різко вимикають і залізо буде розмагнічуватися. У процесі розмагнічування поглинається енергія, яка відбирається в оточуючого залізо гелія, і його температура знижується. Мінімальна температура, отримана цим методом, $T_{min} \approx 0,001 \text{ K}$.

4. Дроселювання. Запропонував Хемпстон (Англія) і Лінде (Німеччина) у 1895 р.

Використовуючи адіабатичне розширення, Клодт у 1902 р. отримав рідке повітря – метод Клодта. Цей метод був запатентований Сименсом у 1857 р.

Капіца значно вдосконалив метод Клодта. Установка працювала без мастила, без додаткових ущільнень. Проміжок між поршнем і циліндром становив $\sim 0,035 \text{ мм}$ при діаметрі циліндра $D = 30 \text{ мм}$.

Дьюар у 1898 р. вперше отримав рідкий кисень, використовуючи ефект Джоуля–Гомпсона.

Через 10 років у 1908 р. Камерлінг-Оннес отримав рідкий гелій, і протягом 15 років був монополістом на його виробництво. У 1911 р. він відкрив нове явище – надпровідність металів, яка полягає у зникненні опору провідника при протіканні по ньому електричного струму. Уперше це явище спостерігалось в експерименті зі ртуттю. Крім зникнення електричного опору, надпровідники мають багато інших, цікавих і незвичних фізичних властивостей.

§ 31. Фазові перетворення. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса

Фазою називається макроскопічна фізично однорідна частина речовини, відокремлена від інших частин системи межами поділу так, що може бути видалена з системи механічним шляхом.

Вода + пара – двофазна система.

Вода + лід + пара – трифазна система.

Ртуть + вода + пари ртуті, води і повітря – трифазна система. Гази завжди перемішуються і утворюють одну газоподібну фазу.

У системі може бути декілька твердих або рідких фаз, але вона не може містити більше однієї газоподібної фази, оскільки усі гази перемішуються між собою.

Фази можуть перебувати у рівновазі одна з одною. Причому ця рівновага має бути і механічною, і тепловою. Теплова рівновага визначає рівність температур. Механічна рівновага визначає рівність тисків по різні боки межі поділу двох фаз (у разі плоских меж). Для викривлених меж поділу фаз необхідно врахувати так званий тиск Лапласа. Більш детально це питання буде висвітлене при розгляді властивостей рідин.

Дотичні фази можуть переходити одна в одну. Такі переходи називаються фазовими перетвореннями. У стані рівноваги маси усіх фаз системи залишаються незмінними. Тобто для повної рівноваги необхідно, щоб була рівновага по відношенню до взаємних перетворень фаз.

Приклади фазових перетворень – зміни агрегатних станів речовини: випаровування і конденсація, плавлення і кристалізація, сублимація.

Рівновага фаз має зазвичай динамічний або статистичний характер. Це означає, що фазова рівновага характеризується рівністю середніх швидкостей двох взаємно протилежних процесів: перетворення фази 1 у фазу 2 і зворотного перетворення фази 2 у фазу 1. У рівновазі ці процеси компенсують один одного відповідно до принципу детальної рівноваги.

Умовою рівноваги двох фаз є рівність питомих термодинамічних потенціалів (функція стану, введена Гіббсом). За визначенням термодинамічний потенціал є:

$$\Phi = U - TS + PV,$$

тоді умову рівноваги двох фаз можна записати у вигляді:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T). \quad (*)$$

Тобто при усіх фазових перетвореннях величина питомого термодинамічного потенціалу залишається незмінною.

При усіх змінах стану речовини її питомий термодинамічний потенціал змінюється неперервно, на відміну від інших величин, наприклад, питомої ентропії, яка змінюється стрибком.

Для визначеності розглянемо фазовий перехід рідина–газ. Стан речовини будемо зображати на фазовій площині P, T (рис. 36). Кожна точка фазової площини відповідає однорідному, однофазному стану. Однак є точки, в яких виконується рівняння (*), тобто точки, в яких рідина і пара знаходяться у стані рівноваги. На лінії $ДК$ маємо або рідину, або

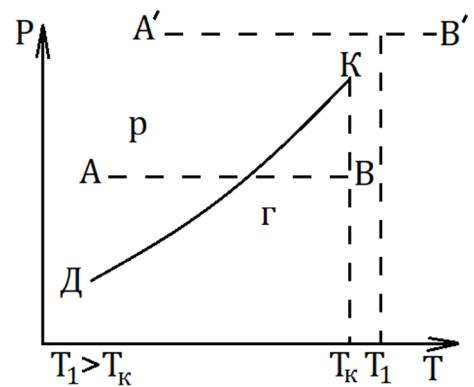


Рис. 36

пару, або обидві фази у стані рівноваги. Звідси випливає, що у стані рівноваги обидві фази обов'язково мають однакові температури і тиски, при тому, що їх питомі об'єми різні. Якщо розв'язати рівняння (*) відносно P , то отримаємо $P = P(T)$ – залежність тиску насиченої пари від температури. Крива $ДК$ називається кривою рівноваги рідини і її насиченої пари, або кривою випаровування (конденсації). Крива випаровування повинна закінчуватися в критичній точці K , оскільки за температур, вищих за критичну температуру, немає відмінності між рідиною та її паром. Легко знайти нахил кривої випаровування до осі температур, тобто отримати рівняння Клапейрона–Клаузіуса, яке визначає, як змінюється температура фазового перетворення зі зміною тиску у системі.

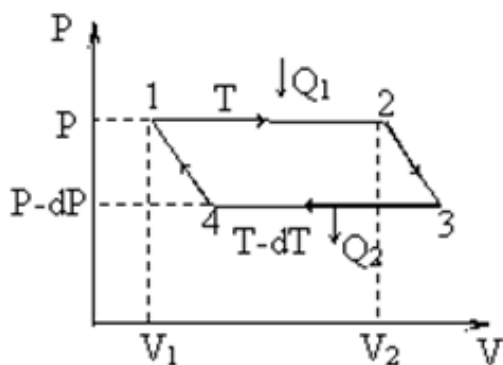


Рис. 37

Розглянемо нескінченно малий оборотний цикл Карно, ізотермами в якому є стани двофазної системи з температурами відповідно T і $T - dT$ (рис. 37). За температури T і тиску P речовина переходить зі стану 1 – наприклад, рідина, у стан 2 – газ. За температурі $T - dT$ і тиску $P - dP$ відбувається зворотний процес – газ

конденсується. Зауважимо, що для стану рівноваги двофазної системи ізотерми співпадають з ізобарами, як зазначено вище. Роботу у цьому циклі знайдемо, згадавши, що у координатах P, V робота дорівнює площі циклу

$$dA = (V_2 - V_1) dP.$$

На ділянці 1–2 рідина випаровується і поглинає Q – приховану теплоту випаровування, або в загальному випадку теплоту фазового перетворення.

Тоді ККД цього циклу є

$$\eta = \frac{dA}{Q} = \frac{V_2 - V_1}{Q} dP.$$

З іншого боку, оскільки розглядається цикл Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - T + dT}{T} = \frac{dT}{T}.$$

Прирівнюючи два останні вирази, отримаємо:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}.$$

Поділивши чисельник і знаменник правої частини останнього співвідношення на масу, знайдемо:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}.$$

Отримане рівняння називається рівнянням Клапейрона–Клаузіуса, тут q – питома теплота фазового перетворення, а v_1 і v_2 – питомі об'єми першої і другої фаз. Зауважимо, якщо при деякому фазовому перетворенні, наприклад, плавленні, теплота поглинається $q_{12} > 0$, то при зворотному переході (при кристалізації) теплота буде виділятися $q_{21} < 0$.

Це рівняння описує усі фазові перетворення з виділенням або поглинанням теплоти. Воно було уперше отримане Клапейроном у 1834 р. Клаузіус отримав його на підставі II початку термодинаміки.

Застосуємо рівняння Клапейрона–Клаузіуса для аналізу фазових перетворень, які відбуваються з виділенням або поглинанням теплоти. Для випаровування рідини питомий об’єм газової фази завжди більший, ніж рідкої

$v_2 > v_1$, $q > 0$, отже, $\frac{dP}{dT} > 0$, тобто тиск насиченої пари зростає з температурою.

Зі збільшенням тиску зростає температура кипіння і навпаки – тиск насиченої пари зростає зі збільшенням температури. У горах, де тиск знижений, вода кипить при температурі нижчій за 100°C .

З рівняння Клапейрона–Клаузіуса видно, що похідна dP/dT обернено пропорційна різниці питомих об’ємів, оскільки ця різниця при випаровуванні значно більша, ніж при плавленні, кут нахилу кривої плавлення до осі температур значно більший, ніж у кривої випаровування, що, у свою чергу, означає більш різку залежність температури плавлення від тиску у порівнянні з процесом кипіння. Наприклад, для зниження температури кипіння на 1°C достатньо зменшити тиск на 27 Торр, тоді як зміна температури плавлення льоду на 1°C потребує підвищення тиску на 130 атм.

Наявність критичної точки на кривій випаровування демонструє відсутність принципової відмінності між газоподібним і рідким станами. При наближенні до критичної точки зближуються властивості рідини і газу (див. § 26) і, як наслідок, зменшується питома теплота випаровування q , у критичній точці вона дорівнює нулю.

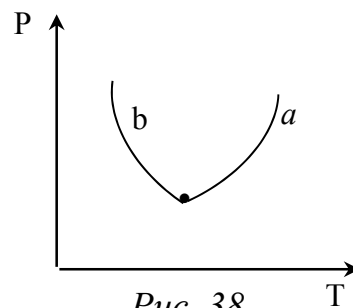
Для фазових перетворень тверде тіло–рідина,

як правило, $v_2 > v_1$ і $\frac{dP}{dT} > 0$, тобто температура

плавлення зростає з тиском, але якщо $v_{\text{ТВ}} > v_{\text{р}}$, то

$\frac{dP}{dT} < 0$, оскільки при плавленні енергія

поглинається, $q > 0$. Це означає, що температура плавлення зі зростанням тиску знижується (рис. 38). Так поводитьися, наприклад, вода та деякі інші речовини. На діаграмі P, T крива кристалізації в залежності від v_1 і v_2 буде



зображуватися кривою *a* або *b*. Між кристалічними тілами і рідинами існує принципова відмінність – кристали анізотропні, тобто їх властивості залежать від напрямку у кристалі, а рідини –ізотропні. Отже, неперервний перехід між ними як між рідиною і газом неможливий, тому криві кристалізації не мають кінця.

§ 32. Потрійна точка. Діаграма стану

Нехай три фази хімічно однорідної речовини знаходяться у стані рівноваги одна з одною. Цьому стану відповідає точка на фазовій площині, причому така точка тільки одна і у ній повинні збігатися питомі термодинамічні потенціали усіх трьох фаз:

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T);$$

$$\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T);$$

$$\varphi_3(P, T) = \varphi_1(P, T).$$

Ця точка *A* характеризується цілком визначеними тиском і температурою і називається потрійною точкою. У ній сходяться криві 1 – плавлення, 2 – конденсації, 3 – сублімації (перехід речовини при нагріванні

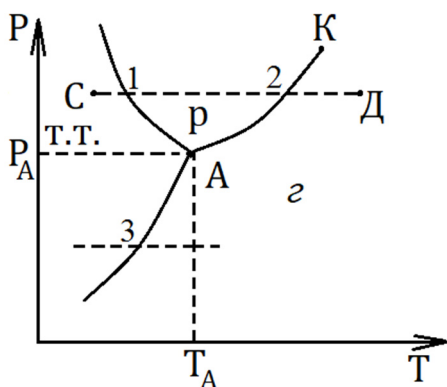


Рис. 39

безпосередньо з твердого стану у газоподібний). Фазова площина *P, T* з кривими випаровування, плавлення і сублімації називається діаграмою стану. Вона дозволяє визначити, які перетворення відбуватимуться у тому чи іншому процесі.

Нехай початковий стан речовини зображується точкою *C* на діаграмі стану і відбувається нагрівання при постійному тиску (рис 39). Буде спостерігатись наступна послідовність перетворень: тверде тіло–плавлення–рідина–кипіння–газ.

Якщо тиск у початковому стані нижчий за тиск у потрійній точці P_A , то рідкого стану не буде – буде спостерігатися сублімація на кривій 3.

Враховуючи той факт, що крива випаровування закінчується у критичній точці, можна здійснити неперервний перехід із рідкого стану у газоподібний, оминаючи двофазний стан одночасного існування рідини та її насиченої пари. Для цього речовину, яка знаходиться у рідкому стані при тиску, нижчому за критичний, необхідно стиснути так, щоб її тиск став більший за критичний, потім нагріти до температури вище критичної і потім можна зменшити тиск до початкового, не змінюючи температуру. Таким чином отримаємо перехід речовини з рідкого у газоподібний стан, оминаючи процес кипіння.

Для води потрібна точка лежить на $0,01^{\circ}\text{C}$ вище точки плавлення, тиск – 4,62 Торр, що означає практичну неможливість спостерігати для води рівновагу трьох фаз при звичайних тисках.

Потрібна точка води обрана основною реперною точкою при побудові абсолютної термодинамічної шкали температур Кельвіна, як було зазначено раніше.

Для вуглекислоти $P_A = 5,1$ атм, $T_A = -56,6^{\circ}\text{C}$, тому при звичайних умовах, залежно від температури, це або тверде тіло, або газ. Щоб отримати її у рідкому стані, потрібно підвищити тиск. Це так званий сухий лід, який має широке застосування у різних галузях. Крива сублімації при прямованні температури до нуля повинна прямувати до початку координат. Це впливає з класичних уявлень про температуру як про міру середньої кінетичної енергії. Якщо $T = 0\text{ K}$, усі атоми повинні знаходитись у стані спокою і рівноважний стан повинен відповідати мінімуму потенціальної енергії взаємодії між ними, але у такому випадку їх розташування повинно бути впорядкованим, тобто утворювати кристалічну решітку. Отже при $T = 0\text{ K}$ будь яка речовина знаходиться у кристалічному стані. Слід зазначити, що з цього правила є один виняток, про який йтиметься у § 34.

§ 33. Класифікація фазових перетворень. Фазові перетворення I роду

Будь-яке фазове перетворення супроводжується стрибкоподібною зміною якої-небудь величини, яка характеризує властивості речовини, незважаючи на те, що термодинамічний потенціал завжди змінюється неперервно, як було зазначено вище. Отже, розрив повинні мати його похідні.

Фазові перетворення, при яких перші похідні термодинамічного потенціалу $\varphi(P, T)$ змінюються стрибкоподібно, називаються фазовими перетвореннями I роду.

Фазові перетворення, при яких перші похідні $\varphi(P, T)$ змінюються неперервно, а другі – стрибкоподібно, називаються фазовими перетвореннями II роду.

Враховуючи, що $\varphi = u - Ts + Pv$, і перший початок термодинаміки для приросту питомого термодинамічного потенціалу $d\varphi$, знайдемо:

$$d\varphi = du - Tds - sdT + Pdv + vdP, \quad du = dq - Pdv.$$

Зі зв'язку між ентропією та кількістю теплоти легко отримати $dq = Tds$, у кінцевому результаті будемо мати

$$d\varphi = -sdT + vdP.$$

Тоді

$$s = -\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_P; \quad v = \left(\frac{d\varphi}{dP}\right)_T.$$

Отже, у фазових перетвореннях I роду стрибком змінюється або ентропія, або питомий об'єм, або і те, й інше разом. Стрибкоподібна зміна ентропії вказує на те, що таке фазове перетворення супроводжується виділенням або поглинанням тепла

$$q = T(s_2 - s_1).$$

Отже, розглянуті нами переходи між різними агрегатними станами речовини відносяться до фазових перетворень I роду. Але не тільки вони. Наприклад, перехід γ -заліза у δ -залізо супроводжується перебудовою кристалічної решітки, у цьому процесі виділяється теплота. Це так званий поліморфний перехід.

§ 34. Фазові перетворення II роду

У фазових перетвореннях II роду $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T$ і $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_P$ залишаються неперервними, тобто вони не супроводжуються поглинанням або виділенням теплоти і зміною фазового об'єму. Фазові перетворення II роду супроводжуються стрибкоподібною зміною однієї або декількох із таких величин: питомої теплоємності $c_p = -T \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$, коефіцієнта теплового розширення $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, ізотермічного коефіцієнта стиснення речовини $\gamma = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$. При фазових перетвореннях II роду зміна відбувається стрибком в усьому об'ємі. Дві фази не поділені просторово і не співіснують в об'ємі речовини одночасно.

До фазових перетворень II роду відноситься, наприклад, перехід речовини з феромагнітного у парамагнітний стан. Він відбувається за певної температури, яка називається точкою Кюрі. Перехід нормальний метал– над-провідник – також фазовий перехід II роду. Прикладом фазового перетворення II роду є перехід рідкого гелію I у рідкий гелій II. Явище існує тільки для ізотопу He^4 . Гелій може існувати у твердій, рідкій та газоподібній фазах.

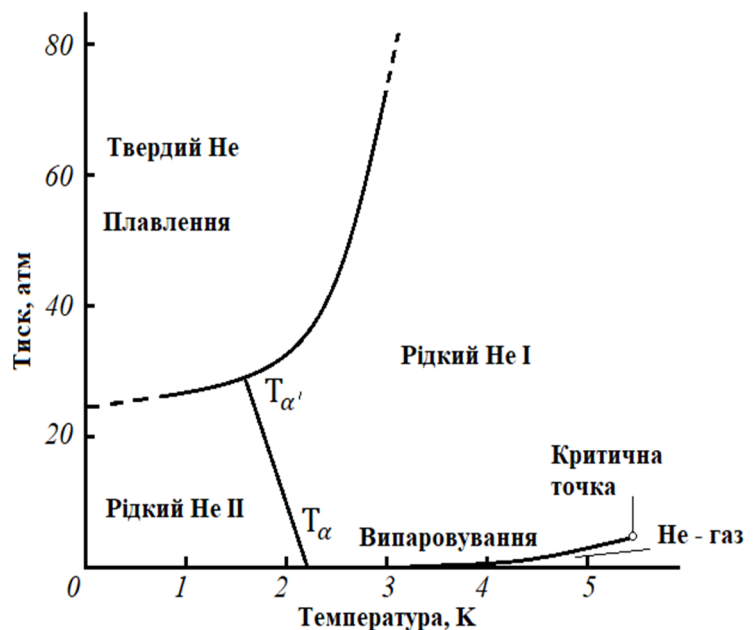


Рис. 40

Проте характерною особливістю гелію є відсутність на діаграмі кривої сублімації (рис. 40). Таким чином, якщо охолодити рідкий гелій I, то за певної

температури та тиску так звана λ -точка спостерігається фазовий перехід II роду (стрибок теплоємності), і He I перетворюється у He II. (У- λ точці для He II $c_p \rightarrow \infty$ за логарифмічним законом, тобто He II надтеплопровідний, є особливості у кипінні). Ця модифікація гелію залишається у рідкому стані аж до абсолютного нуля. Це унікальна властивість, яка притаманна тільки гелію. Усі інші речовини, як вказано вище, поблизу абсолютного нуля можуть перебувати тільки у твердому стані. Основна відмінна риса He II полягає у тому, що він має властивість надплинності. Це явище було відкрито П. Л. Капицею і полягає у відсутності у He II в'язкості, тобто для нього в'язкість дорівнює нулю за певної температури. Надплинність пов'язана з надпровідністю. Правильне тлумачення обом явищам можна дати тільки на основі квантової теорії. За теорію надплинності гелію Л. Д. Ландау у 1962 р отримав Нобелівську премію.

Рівняння Клапейрона–Клаузіуса у випадку фазових перетворень II роду втрачає сенс, тому що чисельник і знаменник правої частини рівняння дорівнюють нулю і вона стає невизначеною. Такі перетворення описуються співвідношеннями Еренфеста, які визначають стрибки відповідних величин. Співвідношень Еренфеста існує 4, вони є наслідками неперервності зміни питомої ентропії та питомого об'єму у фазових перетвореннях II роду. Слід відзначити, що співвідношення Еренфеста мають обмежену сферу застосування.

§ 35. Симетрія і будова кристалів

Тверді тіла поділяються на аморфні та кристалічні. Аморфні тіла не мають структури, їх можна уявити собі як тверду рідину. Кристалічні тверді тіла мають певну симетричну будову. Розглянемо детальніше кристалічну будову речовини.

Симетрія – властивість об'єкта співпадати самому з собою при певних перетвореннях, які називаються перетвореннями симетрії. Симетрія є однією з найважливіших характеристик фізичних об'єктів і часто відіграє вирішальну

роль у характері протікання процесів, які відбуваються з фізичними об'єктами.

Розрізняють такі перетворення симетрії:

- паралельний перенос або трансляція;
- поворот тіла навколо деякої осі;
- відбиття у площині;
- інверсія або відбиття у точці.

Будь-яка комбінація перетворень симетрії також є перетворенням симетрії. Перетворення симетрії повинні виконуватись без деформацій фізичного об'єкта.

Певні точки, прямі та площини, які симетрично розташовані відносно тіла, називаються його елементами симетрії. До них належать: вісь симетрії, площина симетрії, центр симетрії тощо. Сукупність усіх елементів симетрії називається групою симетрії тіла. Існує окрема наука, «Теорія груп», яка дозволяє з огляду тільки на симетрію фізичних систем визначити багато їх фізичних характеристик і властивостей.

Групи симетрії, які не містять трансляції, називаються точковими. Залишають на місці одну точку, описують симетрію кінцевих фігур (атомів, молекул і т. н.).

Якщо тіло переходить саме у себе при повороті на кут $\varphi_n = \frac{2\pi}{n}$, то вісь називається віссю симетрії n -го порядку. Очевидно, при n поворотах на кут φ_n тіло повернеться у початковий стан.

Більшість твердих тіл у природі має кристалічну будову. Основною особливістю кристалів є періодичність просторового розташування частинок, із яких складається кристал. Така періодичність називається далеким порядком. Сукупність періодично розташованих частинок (структурних елементів кристалу) утворює кристалічну структуру, яка називається кристалічною решіткою. Точки, в яких розташовані структурні елементи, називаються вузлами кристалічної решітки.

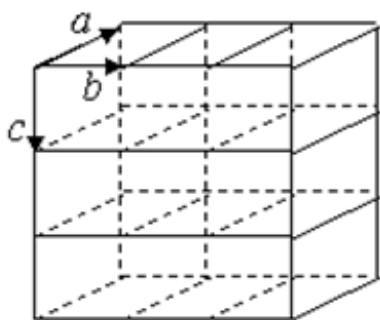


Рис. 41

Увесь кристал можна отримати шляхом багаторазового повторення одного і того ж елемента, який називається елементарною коміркою (рис. 41). При такому розгляді вважається, що кристал є нескінченною періодичною структурою. Довжини ребер a , b , c елементарної комірки називаються періодами ідентичності кристала, а

самі вектори називаються базисними векторами. Зауважимо, що базисні вектори можна обрати багатьма способами. Кристали (нескінченні) мають трансляційну симетрію, тобто при зміщенні на вектор

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c},$$

де n_1 , n_2 , n_3 – цілі числа, кристал переходить сам у себе.

Кристали бувають анізотропними та ізотропними.

Характерна риса кристалічного стану полягає у наявності залежності ряду фізичних властивостей від напрямку у кристалі. Такі кристали називаються анізотропними.

Якщо властивості кристала в усіх напрямках однакові, кристал називається ізотропним. Ізотропні усі гази, майже всі рідини та аморфні тіла.

Причиною анізотропії кристалів є впорядковане розташування частинок, із яких вони побудовані. Впорядкування проявляється у правильній зовнішній формі кристалів.

Правильність геометричної форми та анізотропія зазвичай не виявляються, оскільки кристалічні тіла, як правило, зустрічаються у вигляді полікристалів, тобто великої кількості малих кристалів, які хаотично зрослися між собою у процесі кристалізації.

Створивши спеціальні умови кристалізації, з розчину можна отримати великі поодинокі кристали – монокристали. В Україні в Інституті монокристалів вирощено найбільший штучний монокристал у світі, його вага – 504 кг. Такі монокристали використовуються для детектування

елементарних частинок у сучасних прискорювачах, зокрема у найсучаснішому фізичному приладі – Великому адронному коллайдері, який побудовано у Швейцарії в Європейському центрі ядерних досліджень (CERN). Іноді великі монокристали зустрічаються у природному стані. Одна з найбільших колекцій природних монокристалів зібрана у Музеї природи Гарвардського університету.

Кристали поділяють на 4 різних типи за характером сил взаємодії:

1) іонні – основні сили взаємодії – електростатичні сили між іонами, які є структурними елементами кристалу. Такий зв'язок називається гетерополярним (іонним);

2) атомні – взаємодія здійснюється парами електронів, зв'язок – гомеополярний (ковалентний);

3) металеві – взаємодія здійснюється вільними електронами, які утворилися з валентних електронів у процесі кристалізації та іонами;

4) молекулярні – основну роль відіграють сили Ван-дер-Ваальса.

Якщо на елементарну комірку припадає один атом, вона називається примітивною. Примітивна просторова решітка називається решіткою Браве. Найменший паралелепіпед, що містить усі елементи симетрії кристала, називається паралелепіпедом Браве. Складна просторова решітка складається з примітивних решіток.

За типом симетрії елементарної комірки усі кристали поділяються на 7 кристалічних систем (за числом поворотних осей різних порядків). Вони містять 14 типів решіток. Решітка з атомами тільки у вузлах називається простою решіткою. Якщо атоми розташовані у вузлах і у центрі елементарної комірки – решітка об'ємноцентрована, у вузлах і у центрах усіх граней – гранецентрована, у вузлах і у центрах верхньої та нижньої основи – решітка з центрованими основами. Виділяють такі кристалічні системи:

1. Кубічна. Паралелепіпед Браве – куб, характеризується одним параметром – довжиною ребра куба a . Найбільш симетрична кристалічна система. Існує три типи решіток – простий куб, об'ємно- і гранецентрований.

2. Тетрагональна (квадратна). Паралелепіпед Браве – паралелепіпед з квадратом у основі. Характеризується двома параметрами – довжиною сторони основи a і висотою паралелепіпеда b . Існує два типи решіток – проста і об'ємноцентрована.

3. Гексагональна. Паралелепіпед в основі – ромб із кутом 60° . Два параметри – довжина сторони основи a і висота паралелепіпеда b . Для характеристики симетрії з'єднують три комірки разом. Є тільки проста решітка.

4. Ромбоєдрична. Паралелепіпед Браве – куб, деформований у напрямку просторової діагоналі. Два параметри – a, α . Також є тільки проста решітка.

5. Ромбічна ортогональна. Паралелепіпед Браве – прямий паралелепіпед зі сторонами a, b, c . Чотири типи решіток – проста, об'ємноцентрована, гранецентрована і з центрованими основами.

6. Моноклінна. Паралелепіпед Браве – паралелепіпед, в основі якого паралелограм. Чотири параметри: довжина трьох сторін паралелепіпеда a, b, c і гострий кут паралелограма основи – β . Дві решітки – проста і з центрованими основами.

7. Триклинна. Паралелепіпед довільної форми. Шість параметрів: довжина трьох сторін a, b, c і три кути між ними – α, β, γ . З усіх елементів симетрії є тільки центр симетрії. Є тільки проста решітка.

Сукупність усіх елементів симетрії кристалічної решітки називається її просторовою групою. Комбінація площин і осей симетрії, які описують симетрію напрямів у кристалі, називається кристалічним класом.

Існує 230 просторових груп симетрії (Федоров, 1891 р.) і 32 кристалічних класи. Властивості симетрії були отримані геометрично без будь-яких фізичних принципів. При вивченні макроскопічних властивостей кристалів їх розглядають у континуальному наближенні (однорідність і анізотропія континууму). Для континууму елементи симетрії: центр, площина, поворотні та дзеркально поворотні осі.

Кристалічна будова твердих тіл підтверджується експериментами з дифракції рентгенівських променів. Метод був запропонований Лауе, який у 1912 р. відкрив явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці. Цей метод широко застосовується для вивчення кристалічної структури у різних галузях науки і техніки.

У кристалах можуть бути дефекти. Дефектами кристалів називають порушення ідеальної кристалічної структури.

Це може бути відсутність атома у вузлі решітки – вакансія, впровадження зайвого атома у міжвузловину – дефект міжвузловини, атом іншого елемента у вузлі кристалічної решітки – домішковий дефект. Це точкові дефекти.

Крім точкових, існують дефекти, зосереджені поблизу деяких ліній. Їх називають лінійними дефектами або дислокаціями. Вони порушують правильне чергування площин. Найпростіша дислокація – крайова. Це зайва напівплощина, яка вставлена між сусідніми атомами (рис. 42). Існують також гвинтові дислокації. Наочно гвинтову дислокацію можна уявити так: необхідно розрізати кристал уздовж напівплощини і зсунути розрізані частини уздовж розрізу назустріч одна одній на одну сталу решітки.

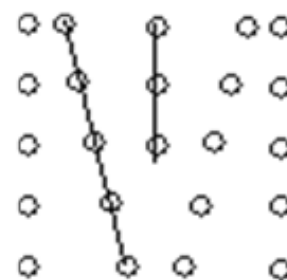


Рис. 42

Крім точкових та лінійних, існують поверхневі та об'ємні дефекти, наприклад, пори.

§ 36. Рідкий стан

Рідина займає проміжний стан між газом та твердим тілом. Як і для твердих тіл, для рідин характерна наявність певного об'єму, але при цьому вони, як газ, приймають форму посудини, у яку поміщені.

У кристалах частинки розташовані, як показано вище, впорядковано. У рідинах існує тільки ближній порядок. Тобто по відношенню до будь-якої частинки розташування тільки найближчих до неї сусідів є впорядкованим.

Молекули рідини можуть здійснювати коливання поблизу положення рівноваги, в області порядку міжмолекулярних відстаней. Внаслідок наявності теплових флуктуацій молекула може отримати від сусідів додаткову енергію, достатню для подолання сил притягання з боку найближчих сусідів, і перейти в нове положення рівноваги, зробивши стрибок на деяку відстань. У цьому положенні вона буде коливатися протягом деякого часу, поки знову не отримає енергію, необхідну для переходу у нове положення рівноваги. Такі коливання, що чергуються зі стрибками, і є тепловим рухом молекул рідини. Час, протягом якого молекула здійснює коливання поблизу заданого положення рівноваги, називається часом «осілого» життя. На підставі цієї моделі, запропонованої Френкелем, пояснюються явища переносу у рідинах і температурні залежності відповідних коефіцієнтів.

Взаємодія між молекулами рідини і рідини та пари над її поверхнею, завдяки їх різній концентрації, призводить до того, що верхній шар рідини у посудині має надлишкову потенціальну енергію, яка входить складовою частиною у внутрішню енергію.

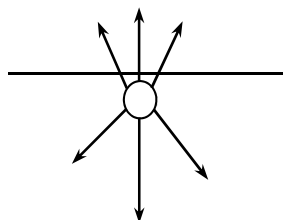


Рис. 43

Цим пояснюється наявність сил поверхневого натягу (рис. 43). Сили поверхневого натягу характеризуються коефіцієнтом поверхневого натягу σ .

Коефіцієнт поверхневого натягу σ – це робота, яку потрібно виконати, щоб ізотермічно і квазістатично збільшити площу поверхні рідини на одиницю при незмінному об'ємі.

Коефіцієнт поверхневого натягу залежить від температури. Зі зростанням температури σ зменшується, тому що збільшується середня

відстань між молекулами, а отже, зменшується сила взаємодії між ними. Знайдемо кількість теплоти, необхідну для того, щоб збільшити площу поверхні плівки S на одиницю, вона називається теплотою утворення одиниці поверхні плівки. Розглянемо плівку рідини і проведемо з нею нескінченно малий цикл Карно (рис. 44). За сталої температури $T = const$ і коефіцієнт поверхневого натягу залишається сталим $\sigma = const$, отже, у координатах S, σ ізотерми – горизонтальні прямі. При квазістатичному ізотермічному розтягненні плівки вона отримує енергію від нагрівача, ділянка 1–2. Робота здійснюється зовнішніми силами, значить, робота плівки

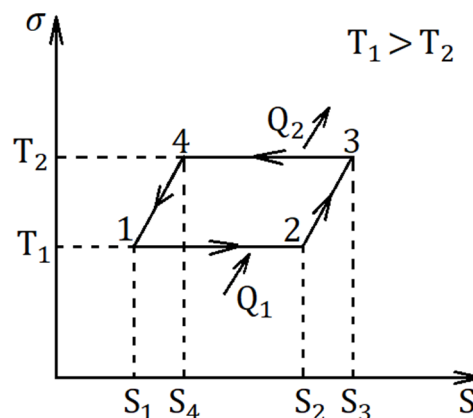


Рис. 44

$$A_1 = -\sigma(T_1)\Delta S, Q_1 = q\Delta S.$$

Перехід зі стану 2 у стан 3 – адіабатичне розтягнення, причому нескінченно мале. Температура знизиться. Тепер стиснемо плівку на таку ж величину площі, на яку її було розтягнуто на ділянці 1–2 ($\Delta S_{12} = \Delta S_{34} \equiv \Delta S$), при цьому виконується робота $A_2 = \sigma(T_2)\Delta S$, плівка знаходиться у контакті з холодильником. Зі стану 4 повернемо плівку адіабатично у стан 1. Повна робота, яка буде виконана плівкою, є

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)]\Delta S = \frac{d\sigma}{dT}(T_2 - T_1)\Delta S.$$

Тут ми врахували, що температури відрізняються нескінченно мало (виконується нескінченно малий цикл Карно) і розклали відповідні коефіцієнти поверхневого натягу у степеневий ряд. За теоремою Карно

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{\frac{d\sigma}{dT}(T_2 - T_1)\Delta S}{q\Delta S}.$$

Виконуючи прості перетворення, знайдемо теплоту утворення одиниці поверхні плівки

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT},$$

причому $q > 0$, оскільки коефіцієнт поверхневого натягу зменшується зі зростанням температури $\frac{d\sigma}{dT} < 0$.

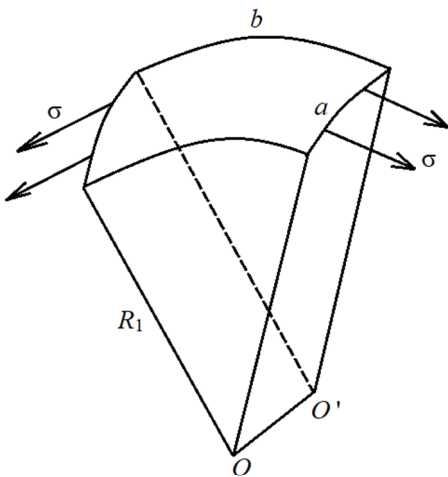


Рис. 45

Якщо поверхня рідини викривлена (рис. 45), то при рівновазі тиски по обидві її сторони будуть різні. З'ясуємо причину виникнення додаткового тиску внаслідок викривлення поверхні рідини. Розглянемо поверхню рідини довільної кривизни. Виділимо нескінченно малу ділянку зі сторонами a і b . Сила, що діє на виділену площу з боку сил

поверхневого натягу прикладених до сторін a (рис. 46), буде:

$$F_1 = 2\sigma a \sin \frac{\varphi}{2} \cong a\sigma\varphi = \sigma \frac{ab}{R_1} = \sigma \frac{S}{R_1}.$$

Аналогічно для сторін b :

$$F_2 = \sigma \frac{S}{R_2}.$$

Повна сила дорівнює

$$F = F_1 + F_2 = \sigma S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

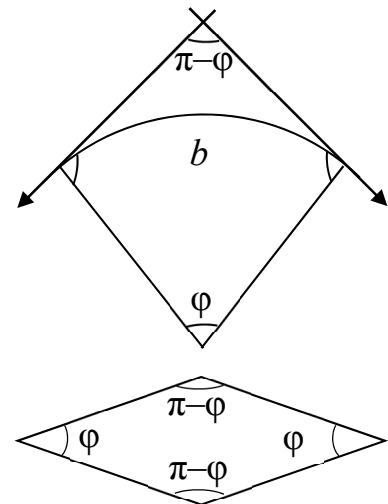


Рис. 46

Розділивши все на S , отримаємо шукану різницю тисків

$$\Delta P = P_2 - P_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

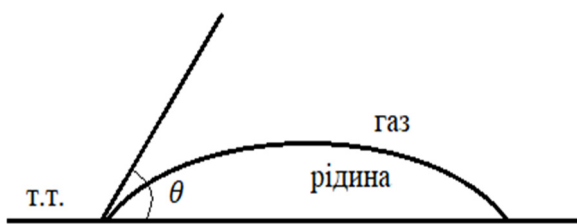
Отримане співвідношення називається формулою Лапласа, вона визначає додатковий тиск, обумовлений кривизною поверхні.

Для випадку сферичної поверхні $R_1 = R_2$: $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$, звідси видно, що чим менший R , тим більший надлишковий тиск. Під опуклою поверхнею тиск додатний, під увігнутою – від’ємний.

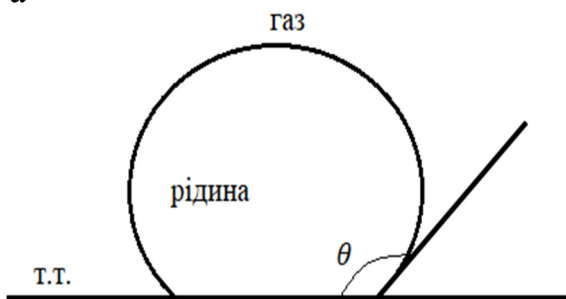
Поведінка рідини на межі розподілу рідини з іншими середовищами залежить не тільки від сил взаємодії між молекулами рідини, а й від сил взаємодії між молекулами рідини і молекулами середовища, з яким межує рідина, це може бути газ, інша рідина, тверде тіло.

Розглянемо випадок двох рідин, які не змішуються, і нехай густина першої ρ_1 менша, ніж густина другої ρ_2 , у такому випадку перша рідина буде знаходитись на поверхні другої. Припустимо, що сили взаємодії між молекулами першої і другої рідин більші, ніж між молекулами першої рідини, тоді перша рідина буде розтікатися по поверхні другої і, якщо її поверхня достатньо велика, перша утворить на її поверхні пляму завтовшки в одну молекулу. Це випадок так званого повного змочування: перша речовина повністю змочує другу. Якщо відомий об’єм першої рідини, можна, визначивши площу плями, вирахувати ефективний діаметр молекули. Таким способом було знайдено, що ефективний діаметр молекули становить $\sim 10^{-10}$ м. Цей результат добре узгоджується з результатами інших вимірювань.

На межі розділу рідина–тверде тіло також велику роль відіграють сили взаємодії між молекулами. Залежно від цих сил рідини поділяють на змочуючі і незмочуючі для даного твердого тіла. Наприклад, вода і ртуть для скла. Кут θ , який утворюється між дотичною до поверхні рідини і поверхнею твердого тіла, відрахований через рідину, називається крайовим кутом. Залежно від значення крайового кута спостерігається часткове змочування ($0 < \theta < \pi/2$), або часткове незмочування ($\pi/2 < \theta < \pi$) (рис. 47) а,б відповідно. Повне змочування відповідає $\theta = 0$, повне незмочування – $\theta = \pi$.



a



b

Рис. 47

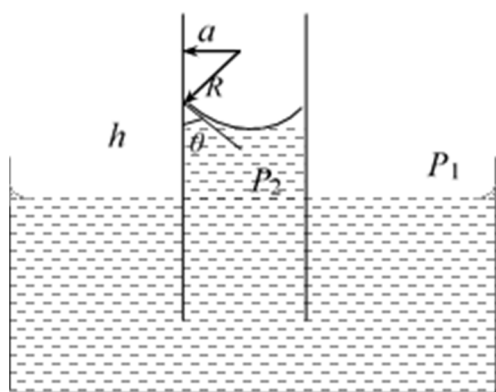


Рис. 48

У разі повного змочування $\theta=0$, $\cos \theta = 1$ і $h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$. Ці співвідношення

визначають висоту підняття рідини у разі змочуючої рідини або опускання у разі незмочуючих рідин, рівня рідини у капілярі відносно до рівня рідини у широкій посудині.

Опрацювати самостійно:

1. Твердое тело. Сивухин Д. В. Общий курс физики. – 1979. – Т. 2. – §§ 129–131, Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. – 1978. – §§ 119–121.

2. Свойства жидкостей. Сивухин Д. В. Общий курс физики. – 1979. – Т. 2. – §§ 106–109, Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. – 1978. – §§ 97–101, 103.

Використовуючи формулу Лапласа, можна розрахувати висоту підняття змочуючої рідини у капілярах (рис. 47). Розглянемо циліндричний капіляр радіуса a . Легко побачити, що радіус кривизни поверхні рідини (радіус меніска) і радіус капіляра пов'язані простим співвідношенням (рис. 48):

$$R = \frac{a}{\cos \theta}, \quad \theta \text{ – крайовий кут.}$$

Враховуючи, що тиск Лапласа врівноважується гідростатичним тиском стовпчика рідини у капілярі, знайдемо:

$$P_1 - P_2 = \rho g h = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \theta}{a}.$$

Звідси:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g a}.$$

Список літератури

1. Сивухин Д. В. Общий курс физики / Д. В. Сивухин. – М. : Наука, 1979. – Т. 2. – 551 с.
2. Кикоин А. К. Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. – М. : Наука, 1978. – 480 с.
3. Матвеев А. Н. Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М. : Высшая школа, 1987. – 395 с.
4. Савельев И. В. Курс общей физики / И. В. Савельев. – М.: Наука, 1987. – Т. 1. – 416 с.
5. Ландау Л. Д. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика / Л. Д. Ландау, А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1965. – 384 с.
6. Козицький С. В. Курс загальної фізики. Молекулярна фізика / С. В. Козицький, А. Н. Золотко. – Одеса.: Астропринт, 2011. – Т. 2. – 343 с.

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

Русаков Володимир Федорович
Русакова Надія Михайлівна

Молекулярна фізика і термодинаміка

Редактор О. А. Солдатова
Технічний редактор Т. О. Алімова

План вид. 10

Підписано до друку 20.03.2019 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 6,51
Тираж 15 прим. Зам. № 37

Донецький національний університет імені Василя Стуса,
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018 р.