

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Р.В. Захарченко, С.В. Пальцун

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З МЕХАНІКИ ТА МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФІЗИКИ

Рукопис

«ЕК» НТУУ «КПІ», 2012

Р.В. Захарченко, С.В. Пальцун. Конспект лекцій з механіки та молекулярної фізики [Електронний ресурс]: рукоп. видан. для студентів енергетичних спеціальностей НТУУ “КПІ”, «ЕК» НТУУ “КПІ”, 2012 – 174 с.

Навчальний посібник за змістом відповідає стандартному курсу лекцій з механіки та молекулярної фізики і термодинаміки, який включає розділи від кінематики і динаміки точки до спеціальної теорії відносності і основ термодинаміки та молекулярно кінетичної теорії. Особливу увагу приділено встановленню основних понять механіки, аналізу експериментальних фактів та математичному формулюванню фундаментальних законів. Це безумовно сприятиме формуванню у читача матеріалістичного світогляду.

Для студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Зміст

Фізичні основи механіки

Елементи кінематики

§ 1. Моделі в механіці. Система відліку. Траєкторія, довжина шляху, вектор переміщення	6
§ 2. Швидкість	8
§ 3. Прискорення і його складові	10
§ 4. Кутова швидкість та кутове прискорення	12
Контрольні питання	15
Задачі	16

Динаміка матеріальної точки та поступального руху твердого тіла

§ 5. Перший закон Ньютона. Маса. Сила	16
§ 6. Другий закон Ньютона	17
§ 7. Третій закон Ньютона	19
§ 8. Сили тертя	19
§ 9. Закон збереження імпульсу. Центр мас	21
§ 10. Рівняння руху тіла змінної маси	23
Контрольні питання	24
Задачі	25

Закон збереження енергії

§ 11. Енергія, робота, потужність	25
§ 12. Кінетична і потенціальна енергії	27
§ 13. Закон збереження енергії	30
§ 14. Графічне представлення енергії	32
§ 15. Зіткнення абсолютно пружних і непружних тіл	35
Контрольні питання	38
Задачі	39

Динаміка обертального руху твердого тіла

§ 16. Момент інерції	40
§ 17. Кінетична енергія обертання	41
§ 18. Момент сили. Рівняння динаміки обертального руху твердого тіла	42
§ 19. Момент імпульсу і закон його збереження	44

Закон збереження моменту імпульсу

§ 20. Вільні осі. Гіроскоп	47
§ 21. Деформації твердого тіла	50
Контрольні питання	53
Задачі	54

Тяжіння. Елементи теорії поля

§ 22. Закони Кеплера. Закон всесвітнього тяжіння	55
§ 23. Сила тяжіння і вага. Невагомість	56
§ 24. Поле тяжіння і його напруженість	57
§ 25. Робота в полі тяжіння. Потенціал поля тяжіння	57
§ 26. Космічні швидкості	60
§ 27. Неінерціальні системи відліку. Сили інерції	60
Контрольні питання	65
Задачі	65

Елементи механіки суцільних середовищ

Елементи механіки рідин

§ 28. Тиск в рідині і газі	66
§ 29. Рівняння нерозривності	67
§ 30. Рівняння Бернуллі і наслідки з нього	68

§ 31. В'язкість (внутрішнє тертя). Ламінарний і турбулентний режими течії рідин.	72
§ 32. Методи визначення в'язкості	74
§ 33. Рух тіл у рідинах і газах	75
Контрольні питання	77
Задачі	78
Елементи спеціальної (частинної) теорії відносності	
§ 34. Перетворення Галілея. Механічний принцип відносності	79
§ 35. Постулати спеціальної (частинної) теорії відносності	80
§ 36. Перетворення Лоренца	82
§ 37. Наслідки перетворень Лоренца	83
§ 38. Інтервал між подіями	87
§ 39. Основний закон релятивістської динаміки матеріальної точки	89
§ 40. Закон взаємозв'язку маси і енергії	90
Контрольні питання	93
Задачі	93
Основи молекулярної фізики і термодинаміки	
Статистичний і термодинамічний методи дослідження	94
Молекулярно-кінетична теорія ідеальних газів	
§ 41. Дослідні закони ідеального газу	95
§ 42. Рівняння Клапейрона – Менделєєва	98
§ 43. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеальних газів	100
§ 44. Закон Максвелла для розподілу молекул ідеального газу за швидкостями і енергіями теплового руху	102
§ 45. Барометрична формула. Розподіл Больцмана	105
§ 46. Середнє число зіткнень і середня довжина вільного пробігу молекул	107
§ 47. Дослідне обґрунтування молекулярно-кінетичної теорії	109
§ 48. Явища переносу в термодинамічно нерівноважних системах	110
§ 49. Вакуум і методи його одержання. Властивості ультрарозріджених газів	113
Контрольні питання	116
Задачі	116
Основи термодинаміки	
§ 50. Число ступенів свободи молекули. Закон рівномірного розподілу енергії по ступенях свободи молекул	117
§ 51. Перший закон термодинаміки	119
§ 52. Робота газу при зміні його об'єму	120
§ 53. Теплоємність	121
§ 54. Застосування першого закону термодинаміки до ізопроцесів	123
§ 55. Адіабатичний процес. Політропний процес	126
§ 56. Коловий процес (цикл). Оборотної та необоротні процеси	129
§ 57. Ентропія, її статистичне тлумачення і зв'язок з термодинамічною ймовірністю ...	131
§ 58. Другий закон термодинаміки	133
§ 59. Теплові двигуни і холодильні машини. Цикл Карно і його ККД для ідеального газу	134
Контрольні питання	138
Задачі	139
Реальні гази, рідини і тверді тіла	
§ 60. Сили і потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії	140
§ 61. Рівняння Ван-дер-Ваальса	141
§ 62. Ізотерми Ван-дер-Ваальса та їх аналіз	143
§ 63. Внутрішня енергія реального газу	145
§ 64. Ефект Джоуля — Томсона	146

§ 65. Зрідження газів	149
§ 66. Властивості рідин. Поверхневий натяг	150
§ 67. Змочування	152
§ 68. Тиск під викривленою поверхнею рідини	154
§ 69. Капілярні явища	155
§ 70. Тверді тіла. Моно- і полікристали	156
§ 71. Типи кристалічних твердих тіл	157
§ 72. Дефекти в кристалах	164
§ 73. Теплоємність твердих тіл	165
§ 74. Випаровування, сублімація, плавлення і кристалізація. Аморфні тіла	167
§ 75. Фазові переходи I та II роду	169
§ 76. Діаграма стану. Потрійна точка	170
Контрольні питання	172
Задачі	172

Лекція 10

Реальні гази, рідини і тверді тіла

§ 60. Сили і потенціальна енергія міжмолекулярної взаємодії

Модель ідеального газу, яка використовується в молекулярно-кінетичній теорії газів, дозволяє описувати поведінку розріджених реальних газів за досить високих температур і низьких тисках. Виводячи рівняння стану ідеального газу розмірами молекул і їх взаємодією одна з одною нехтують. Підвищення тиску призводить до зменшення середньої відстані між молекулами, тому необхідно враховувати об'єм молекул і взаємодію між ними. Так, в 1 м^3 газу за нормальних умов міститься $2,68 \cdot 10^{25}$ молекул, які займають об'єм приблизно 10^{-4} м^3 (радіус молекули приблизно 10^{-10} м), яким в порівнянні з об'ємом газу (1 м^3) можна знехтувати. За тиску 500 Мпа ($1\text{ атм}=101,3\text{ кПа}$) об'єм молекул складе вже половину усього об'єму газу. Таким чином, за високих тисків і низьких температур вказана модель ідеального газу непридатна.

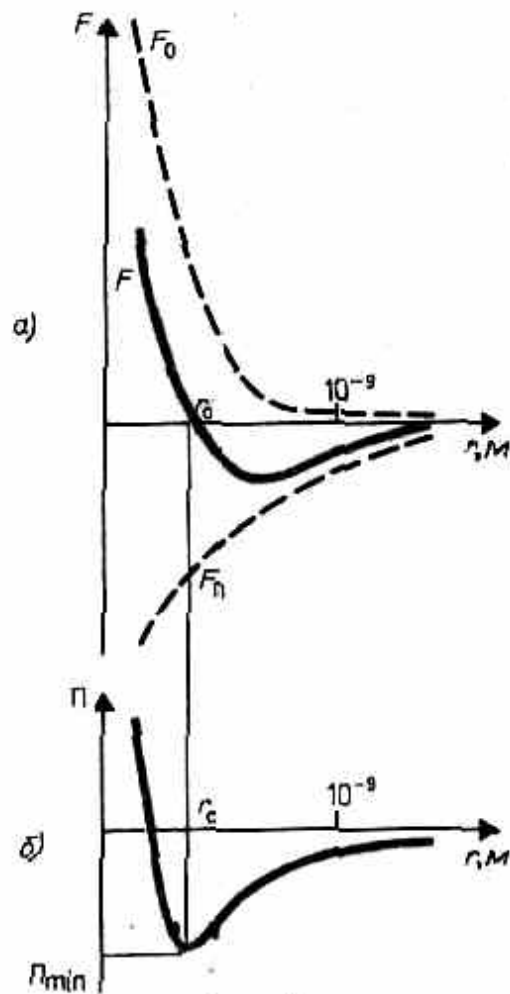


Рис. 88

При розгляді **реальних газів** - газів, властивості яких залежать від взаємодії молекул, потрібно враховувати **сили міжмолекулярної взаємодії**. Вони проявляються на відстанях $\leq 10^{-9}\text{ м}$ і швидко убувають при збільшенні відстані між молекулами. Такі сили називаються **короткодійними**.

У XX ст., у міру розвитку уявлень про будову атома і квантової механіки, було з'ясовано, що між молекулами речовини одночасно діють **сили притягання і сили відштовхування**. На рис. 88, а наведена якісна залежність сил міжмолекулярної взаємодії від відстані r між молекулами, де F_0 і $F_{\text{п}}$ - відповідно сили відштовхування і притягання, а F - їх результуюча. Сили відштовхування вважаються *позитивними*, а сили взаємного притягання - *негативними*.

На відстані $r=r_0$ результуюча сила $F=0$, тобто сили тяжіння і відштовхування рівноважують одна одну. Таким чином, відстань r_0 відповідає рівноважній відстані між молекулами, на якій би вони знаходилися у відсутності теплового руху. При $r<r_0$ переважають сили відштовхування ($F>0$), при $r>r_0$ - сили притягання ($F<0$). На відстанях $r>10^{-9}$ м міжмолекулярні сили взаємодії практично відсутні ($F\rightarrow 0$).

Елементарна робота δA сили F при збільшенні відстані між молекулами на dr здійснюється за рахунок зменшення взаємної потенціальної енергії молекул, тобто

$$\delta A = Fdr = -d\P. \quad (60.1)$$

З аналізу якісної залежності потенціальної енергії взаємодії молекул від відстані між ними (рис. 88, б) витікає, що якщо молекули знаходяться одна від одної на відстані, на якій міжмолекулярні сили взаємодії не діють ($r\rightarrow\infty$), то $\Pi=0$. При поступовому зближенні молекул між ними з'являються сили притягання ($F<0$), які здійснюють позитивну роботу ($\delta A = Fdr > 0$). Тоді, відповідно до (60.1), потенціальна енергія взаємодії зменшується, досягаючи мінімуму при $r=r_0$. При $r<r_0$ зі зменшенням r сили відштовхування ($F>0$) різко зростають і виконувана проти них робота негативна ($\delta A = Fdr < 0$). Потенціальна енергія теж починає різко зростати і стає позитивною. З даної потенціальної кривої виходить, що система з двох взаємодіючих молекул у стані стійкої рівноваги ($r=r_0$) має мінімальну потенціальну енергію.

Критерієм різних агрегатних станів речовини є співвідношення величин Π_{min} і kT . Π_{min} - найменша потенціальна енергія взаємодії молекул - визначає роботу, яку треба виконати проти сил тяжіння для того, щоб роз'єднати молекули, які знаходяться в рівновазі ($r=r_0$); kT визначає подвоєну середню енергію, що припадає на один ступінь свободи хаотичного теплового руху молекул.

Якщо $\Pi_{\text{min}} \ll kT$, то речовина знаходиться в газоподібному стані, оскільки інтенсивний тепловий рух молекул перешкоджає об'єднанню молекул, що зблизилися до відстані r_0 , тобто ймовірність утворення агрегатів з молекул досить мала. Якщо $\Pi_{\text{min}} \gg kT$, то речовина знаходиться в твердому стані, оскільки молекули, притягуючись одна до одної, не можуть віддалитися на значні відстані і коливаються біля положення рівноваги, яке визначається r_0 . Якщо $\Pi_{\text{min}} \approx kT$, то речовина знаходиться в рідкому стані, оскільки в результаті теплового руху молекули переміщуються в просторі, обмінюючись місцями, але не розходячись на відстань, що перевищує r_0 . Таким чином, будь-яка речовина залежно від температури може знаходитися в газоподібному, рідкому або твердому агрегатному стані, причому температура переходу з одного агрегатного стану в інший залежить від значення Π_{min} для даної речовини. Наприклад, у інертних газів Π_{min} мала, а у металів - велика, тому при звичайних (кімнатних) температурах вони знаходяться відповідно в газоподібному та твердому станах.

§61. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Як вже вказувалося в §60, для реальних газів необхідно враховувати розміри молекул і їх взаємодію одна з одною, тому модель ідеального газу і рівняння Клапейрона-Менделєєва (42.4) $pV_m = RT$ (для моля газу), що описує ідеальний газ, для реальних газів непридатні.

Враховуючи власний об'єм молекул і сили міжмолекулярної взаємодії, голландський фізик Я. Ван-дер-Ваальс (1837-1923) вивів рівняння стану реального газу. Ван-дер-Ваальсом в рівняння Клапейрона-Менделєєва введені дві поправки.

1. Урахування власного об'єму молекул. Наявність сил відштовхування, які протидіють проникненню в зайнятий молекулою об'єм інших молекул, зводиться до того, що фактичний вільний об'єм, в якому можуть рухатися молекули реального газу, буде не V_m , а $V_m - b$, де b - об'єм, який займають самі молекули. Об'єм b дорівнює збільшеному учетверо власному об'єму молекул. Якщо, наприклад, в посудині знаходяться дві молекули, то центр будь-якої з них не може наблизитися до центру іншої молекули на відстань, меншу діаметру d молекули. Це означає, що для центрів обох молекул виявляється недоступним сферичний об'єм радіусу d , тобто об'єм, що дорівнює восьми об'ємам молекули, а з розрахунку на одну молекулу - збільшений учетверо об'єм молекули.

2. Урахування притягання молекул. Дія сил притягання газу призводить до появи додаткового тиску на газ, який називається **внутрішнім тиском**. За обчисленнями Ван-дер-Ваальса, внутрішній тиск обернено пропорційний до квадрата молярного об'єму, тобто

$$p' = a/V_m^2, \quad (61.1)$$

де a – стала Ван-дер-Ваальса, яка характеризує сили міжмолекулярного притягання, V_m - молярний об'єм.

Вводячи ці поправки, отримаємо рівняння Ван-дер-Ваальса для моля газу (рівняння стану реальних газів):

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT. \quad (61.2)$$

Для довільної кількості речовини ν газу ($\nu = m/M$) з урахуванням того, що $V = \nu V_m$, рівняння Ван-дер-Ваальса набере вигляду

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT,$$

или

$$(p + \nu^2 a/V^2)(V - \nu b) = \nu RT,$$

де поправки a і b – сталі для кожного газу величини, що визначаються дослідним шляхом (записуються рівняння Ван-дер-Ваальса для двох відомих з досліду станів газу і вирішуються відносно a і b).

При виведенні рівняння Ван-дер-Ваальса зроблено цілий ряд спрощень, тому воно також дуже приблизне, хоча і краще (особливо для несильно стиснутих газів) узгоджується з дослідом, ніж рівняння стану ідеального газу.

Рівняння Ван-дер-Ваальса не єдине рівняння, що описує реальні гази. Існують і інші рівняння, деякі з них навіть точніше описують реальні гази, але не розглядаються через їх складність.

§ 62. Ізотерми Ван-дер-Ваальса та їх аналіз

Для дослідження поведінки реального газу розглянемо **ізотерми Ван-дер-Ваальса** - криві залежності p від V_m при заданих T , які визначаються рівнянням Ван-дер-Ваальса

(61.2) для моля газу. Ці криві (розглядаються для чотирьох різних температур; рис. 89) мають досить своєрідний характер. За високих температур ($T > T_k$) ізотерма реального газу відрізняється від ізотерми ідеального газу тільки деяким спотворенням її форми, залишаючись монотонно спадаючою кривою. При певній температурі T_k на ізотермі є лише одна точка перегину К. Ця ізотерма називається **критичною**, а температура T_k , що їй відповідає, - **критичною температурою**. Критична ізотерма має лише одну точку перегину К, що називається **критичною точкою**; у цій точці дотична до неї паралельна до осі абсцис. **Об'єм V_k і тиск p_k** , що відповідають цій точці, також називаються **критичними**. Стан з критичними параметрами (p_k, V_k, T_k) називається **критичним станом**. При низьких температурах ($T < T_k$) ізотерми мають хвилеподібну ділянку, спочатку монотонно опускаючись вниз, потім монотонно піднімаючись вгору і знову монотонно опускаючись.

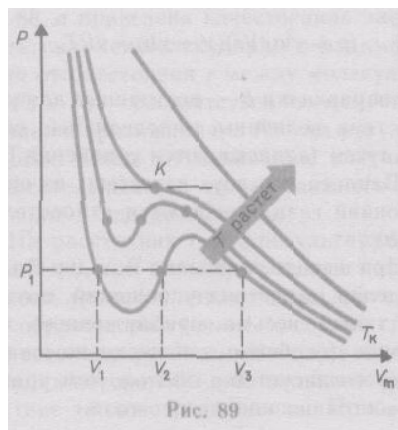


Рис. 89

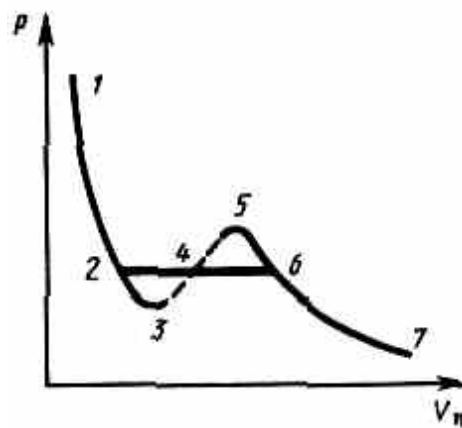


Рис. 90

Для пояснення характеру ізотерм перетворимо рівняння Ван-дер-Ваальса (61.2) до виду

$$pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0. \quad (62.1)$$

Рівняння (62.1) при заданих p і T є рівнянням третього ступеня відносно V_m ; отже, воно може мати або три дійсних корені, або один дійсний і два уявних, причому фізичний смисл мають лише дійсні позитивні корені. Тому першому випадку відповідають ізотерми при низьких температурах (три значення об'єму газу V_1, V_2 і V_3 відповідають (символ "т" для простоти опускаємо) одному значенню тиску p_1), другому випадку - ізотерми при високих температурах.

Розглядаючи різні ділянки ізотерми при $T < T_k$ (рис.90), бачимо, що на ділянках 1-3 і 5-7 при зменшенні об'єму V_m тиск p зростає, що природно. На ділянці 3-5 стискання речовини призводить до зменшення тиску; практика ж показує, що такі стани в природі не реалізуються. Наявність ділянки 3-5 означає, що при поступовій зміні об'єму речовина не може залишатися весь час у вигляді однорідного середовища; в деякий момент повинні відбутись стрибкоподібна зміна стану і розпад речовини на дві фази. Таким чином, істинна ізотерма матиме вигляд ламаної лінії 7-6-2-1. Частина 7-6 відповідає газоподібному стану, а частина 2-1 - рідкому. У станах, що відповідають горизонтальній ділянці ізотерми 6-2, спостерігається рівновага рідкої і газоподібної фаз речовини. Речовина в газоподібному стані при температурі нижче критичної називається **парою**, а пара, що знаходиться в рівновазі зі своєю рідиною, називається **насиченою**.

Дані висновки, що витікають з аналізу рівняння Ван-дер-Ваальса, були підтверджені дослідями ірландського вченого Т. Ендрюса (1813-1885), що вивчав ізотермічне стискання вуглекислого газу. Відмінність експериментальних (Ендрюс) і теоретичних (Ван-дер-Ваальс) ізотерм полягає в тому, що перетворенню газу на рідину в першому випадку відповідають горизонтальні ділянки, а в другому - хвилеподібні.

Для знаходження критичних параметрів підставимо їх значення в рівняння (62.1) і запишемо

$$p_k V^3 - (RT_k + p_k b) V^2 + a V - ab = 0 \quad (62.2)$$

(символ "т" для простоти опускаємо). Оскільки в критичній точці усі три корені співпадають і дорівнюють V_k , рівняння приводиться до вигляду

$$p_k (V - V_k)^3 = 0,$$

або

$$p_k V^3 - 3p_k V_k V^2 + 3p_k V_k^2 V - p_k V_k^3 = 0. \quad (62.3)$$

Оскільки рівняння (62.2) і (62.3) тотожні, то в них повинні бути рівні і коефіцієнти при невідомих відповідних ступенів. Тому можна записати

$$p_k V_k^3 = ab, \quad 3p_k V_k^2 = a, \quad 3p_k V_k = RT_k + p_k b.$$

Вирішуючи отримані рівняння, знайдемо:

$$V_k = 3b, \quad p_k = a/(27b^2), \quad T_k = 8a/(27Rb). \quad (62.4)$$

Якщо через крайні точки горизонтальних ділянок сімейства ізотерм провести лінію, то вийде дзвоноподібна крива (рис. 91), що обмежує область двофазних станів речовини. Ця крива і критична ізотерма ділять діаграму p, V_m під ізотермою на три області: під дзвоноподібною кривою знаходиться область двофазних станів (рідина і насичена пара), зліва від неї знаходиться область рідкого стану, а справа - область пари. Пара відрізняється від інших газоподібних станів тим, що при ізотермічному стисканні зріджується. Газ же при температурі вище критичної не може бути перетворений на рідину ні за якого тиску.

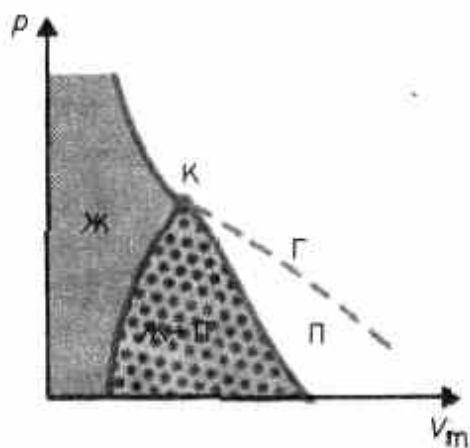


Рис. 91

Порівнюючи ізотерму Ван-дер-Ваальса з ізотермою Ендрюса (верхня крива на рис. 92), бачимо, що остання має прямолінійну ділянку 2-6, що відповідає двофазним станам речовини. Правда, за деяких умов можуть бути реалізовані стани, що зображуються ділянками ван-дер-ваальсівської ізотерми 5-6 і 2-3. Ці нестійкі стани називаються **метастабільними**. Ділянка 2-3 зображує **перегріту рідину**, 5-6 - **пересичена пара**. Обидві фази обмежено стійкі.

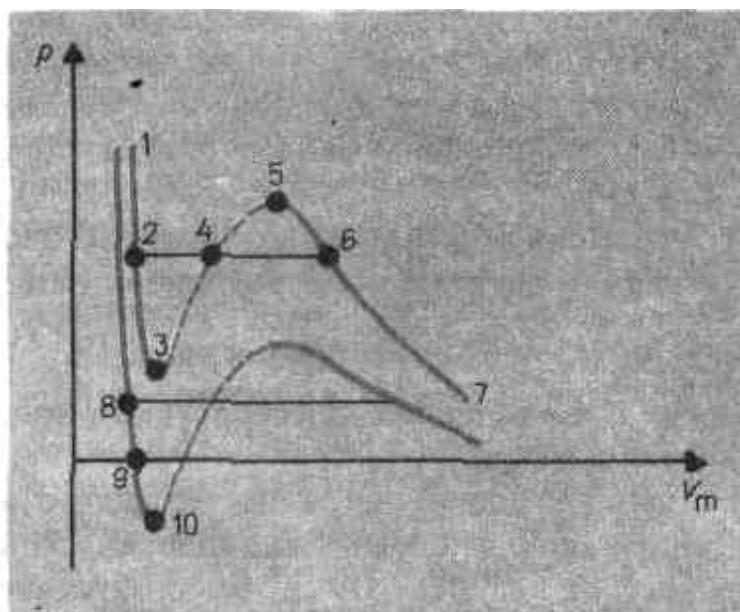


Рис. 92

За досить низьких температур ізотерма перетинає вісь V_m , переходячи в область негативних тисків (нижня крива на рис. 92). Речовина під негативним тиском знаходиться в розтягнутому стані. За деяких умов такі стани також реалізуються. Ділянка 8-9 на нижній ізотермі відповідає **перегрітій рідині**, ділянка 9-10 - **розтягнутій рідині**.

§ 63. Внутрішня енергія реального газу

Внутрішня енергія реального газу складається з кінетичної енергії теплового руху його молекул (визначає внутрішню енергію ідеального газу, яка дорівнює $C_V T$; див. § 53) і потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії. Потенціальна енергія реального газу

обумовлена лише силами притягання між молекулами. Наявність сил притягання призводить до виникнення внутрішнього тиску на газ (див. (61.1)) :

$$p' = a/V_m^2$$

Робота, яка виконується для подолання сил притягання, що діють між молекулами газу, як відомо з механіки, йде на збільшення потенціальної енергії системи, тобто

$$\delta A = p' dV_m = \delta \Pi, \text{ або } \delta \Pi = (a/V_m^2) dV_m,$$

звідки

$$\Pi = -a/V_m$$

(стала інтегрування прийнята такою, що дорівнює нулю). Знак мінус означає, що молекулярні сили, що створюють внутрішній тиск p' , є силами притягання (див. § 60).

Враховуючи обидва доданки, отримаємо, що внутрішня енергія моля реального газу

$$U_m = C_V T - a/V_m \quad (63.1)$$

зростає з підвищенням температури і збільшенням об'єму.

Якщо газ розширюється без теплообміну з навколишнім середовищем (адіабатичний процес, тобто $\delta Q = 0$) і не здійснює зовнішньої роботи (розширення газу у вакуум, тобто $\delta A = 0$), то на підставі першого закону термодинаміки ($\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$) отримаємо, що

$$U_1 = U_2. \quad (63.2)$$

Отже, при адіабатичному розширенні без здійснення зовнішньої роботи внутрішня енергія газу не змінюється.

Рівність (63.2) формально справедлива як для ідеального, так і для реального газів, але фізично для обох випадків абсолютно по-різному. Для ідеального газу рівність $U_1 = U_2$ означає рівність температур ($T_1 = T_2$), тобто при адіабатичному розширенні ідеального газу у вакуум його температура не змінюється. Для реального газу з рівності (63.2), враховуючи, що для моля газу

$$U_1 = C_V T_1 - a/V_1, \quad U_2 = C_V T_2 - a/V_2, \quad (63.3)$$

одержуємо

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

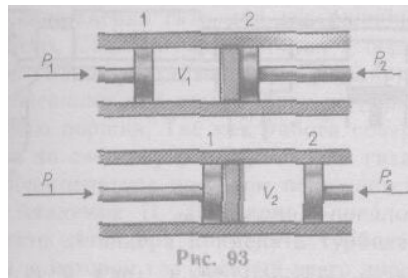
Оскільки $V_2 > V_1$, то $T_1 > T_2$, тобто реальний газ при адіабатичному розширенні у вакуум охолоджується. При адіабатичному стисканні реальний газ нагрівається.

§ 64. Ефект Джоуля — Томсона

Якщо ідеальний газ адіабатично розширяється і здійснює при цьому роботу, то він охолоджується, оскільки робота в даному випадку здійснюється за рахунок його

внутрішньої енергії (див. § 55). Подібний процес, але з реальним газом - адіабатичне розширення реального газу зі здійсненням зовнішніми силами позитивної роботи - реалізували англійські фізики Дж. Джоуль (1818-1889) та У. Томсон (лорд Кельвін, 1824-1907).

Розглянемо ефект Джоуля-Томсона. На рис. 93 представлена схема їхнього досліду. У теплоізолюваній трубці з пористою перегородкою знаходяться два поршні, які можуть переміщатися без тертя. Нехай спочатку зліва від перегородки газ під поршнем 1 знаходиться під тиском p_1 , займає об'єм V_1 при температурі T_1 , а справа газ відсутній (поршень 2 присунутий до перегородки). Після проходження газу через пористу перегородку в правій частині газ характеризується параметрами p_2 , V_2 , T_2 . Тиски p_1 і p_2 підтримуються сталими ($p_1 > p_2$).



Оскільки розширення газу відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем (адіабатично), то на підставі першого закону термодинаміки

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0. \quad (64.1)$$

Зовнішня робота, яка виконується газом, складається з позитивної роботи при русі поршня 2 ($A_2 = p_2 V_2$) і негативної при русі поршня 1 ($A_1 = p_1 V_1$), тобто $\delta A = A_2 - A_1$. Підставляючи вирази для робіт у формулу (64.1), отримаємо

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (64.2)$$

Таким чином, в досліді Джоуля-Томсона зберігається (залишається незмінною) величина $U + pV$. Вона є функцією стану і називається **ентальпією**.

Заради простоти розглянемо 1 моль газу. Підставивши у формулу (64.2) вираз (63.3) і розраховані з рівняння Ван-дер-Ваальса (61.2) значення $p_1 V_1$ і $p_2 V_2$ (символ "m" знову опускаємо) і виконавши елементарні перетворення, отримаємо

$$T_2 - T_1 = \frac{2a(1/V_2 - 1/V_1) - b(p_2 - p_1)}{C_V + R} - \frac{ab(1/V_2^2 - 1/V_1^2)}{C_V + R}. \quad (64.3)$$

З виразу (64.3) виходить, що знак різниці ($T_2 - T_1$) залежить від того, яка з поправок Ван-дер-Ваальса грає більшу роль. Проаналізуємо цей вираз, зробивши припущення, що $p_2 \ll p_1$ і $V_2 \gg V_1$:

1) $a \approx 0$ - не враховуємо сили притягання між молекулами, а враховуємо лише розміри самих молекул. Тоді

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-b(p_2 - p_1)}{C_V + R} > 0,$$

тобто газ в даному випадку нагрівається;

2) $b \approx 0$ - не враховуємо розмірів молекул, а враховуємо лише сили притягання між молекулами. Тоді

$$T_2 - T_1 \approx \frac{2a(1/V_2 - 1/V_1)}{C_V + R} < 0,$$

тобто газ в даному випадку охолоджується;

3) враховуємо обидві поправки. Підставивши у вираз (64.3) підраховане з рівняння Ван-дер-Ваальса (61.2) значення p_1 , маємо

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-\frac{2a}{V_1} + \frac{bRT_1}{V_1 - b}}{C_V + R} + \frac{\frac{ba}{V_1^2} - \frac{ab}{V_1^2}}{C_V + R} = \frac{\frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}}{C_V + R}, \quad (64.4)$$

тобто знак різниці температур залежить від значень початкового об'єму V_1 і початкової температури T_1 .

Зміна температури реального газу в результаті його адіабатичного розширення, або, як то кажуть, **адіабатичного дроселювання** - повільного проходження газу під дією перепаду тиску крізь **дросель** (наприклад, пористу перегородку), називається **ефектом Джоуля-Томсона**. Ефект Джоуля-Томсона прийнято називати **позитивним**, якщо газ в процесі дроселювання охолоджується ($\Delta T < 0$), і **негативним**, якщо газ нагрівається ($\Delta T > 0$).

Залежно від умов дроселювання для одного і того ж газу ефект Джоуля-Томсона може бути як позитивним, так і негативним. Температура, за якої (для даного тиску) відбувається зміна знаку ефекту Джоуля-Томсона, називається **температурою інверсії**.

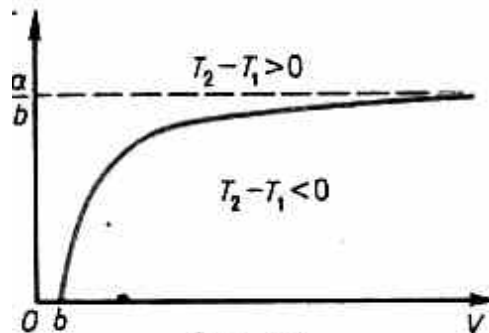


Рис. 94

Її залежність від об'єму отримаємо, прирівнявши вираз (64.4) до нуля:

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V} \right). \quad (64.5)$$

Крива, що визначається рівнянням (64.5), - **крива інверсії** - приведена на рис. 94. Область вища за цю криву відповідає негативному ефекту Джоуля-Томсона, нижча - позитивному. Відмітимо, що при великих перепадах тиску на дроселі температура газу змінюється значно. Так, при дроселюванні від 20 до 0,1 МПа і початковій температурі 17 °С повітря охолоджується на 35°С.

Ефект Джоуля - Томсона обумовлений відхиленням газу від ідеальності. Насправді, для моля ідеального газу $pV_m = RT$, тому вираз (64.2) набере вигляду $C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2$, звідки витікає, що $T_1 = T_2$

§ 65. Зрідження газів

Перетворення будь-якого газу на рідину - **зрідження газу** - можливе лише за температури нижчої за критичну (див. §62). При ранніх спробах зріджування газів виявилось, що деякі гази (Cl_2 , CO_2 , NH_3) легко зріджувалися ізотермічним стискуванням, а цілий ряд газів (O_2 , N_2 , H_2 , He) зріджуванню не піддавалися. Подібні невдалі спроби пояснив Д.І. Менделєєв, який показав, що зрідження цих газів відбувалося за температури, більшої за критичну, і тому заздалегідь було приречене на невдачу. Згодом вдалося отримати рідкий кисень, азот і водень (їхні критичні температури дорівнюють відповідно 154,4, 126,1 і 33 К), а в 1908 р. нідерландський фізик Г.Камерлінг-Оннес (1853-1926) добився зріджування гелію, що має найнижчу критичну температуру (5,3 К).

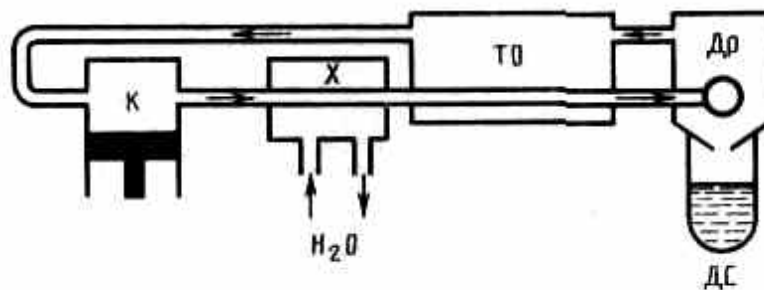


Рис. 95

Для зріджування газів частіше застосовуються два промислові методи, в основі яких використовується або ефект Джоуля-Томсона, або охолодження газу при здійсненні ним роботи.

Схема однієї з установок, в якій використовується ефект Джоуля Томсона, - **машини Лінде** - представлена на рис. 95. Повітря в компресорі (К) стискається до тиску в десятки мегапаскаль і охолоджується в холодильнику (Х) до температури нижче температури інверсії, внаслідок чого при подальшому розширенні газу спостерігається позитивний ефект Джоуля-Томсона (охолодження газу при його розширенні). Потім стиснуте повітря проходить по внутрішній трубі теплообмінника (ТО) і пропускається через дросель (Др.), при цьому воно сильно розширюється і охолоджується. Повітря, що розширилося, знову засмоктується по зовнішній трубі теплообмінника, охолоджуючи другу порцію стиснутого повітря, що тече по внутрішній трубі. Оскільки кожна наступна порція повітря заздалегідь охолоджується, а потім пропускається через дросель, то температура знижується все більше. В результаті 6-8-годинного циклу частина повітря

($\approx 5\%$), охолоджуючись до температури нижче критичної, зріджується і поступає в дьюарівську посудину (ДС) (див. §49), а інша його частина повертається до теплообмінника.

Другий метод зріджування газів заснований на охолодженні газу при здійсненні ним роботи. Стиснутий газ, поступаючи в поршневу машину (**детандер**), розширюється і здійснює при цьому роботу по пересуванню поршня. Оскільки робота здійснюється за рахунок внутрішньої енергії газу, то його температура при цьому знижується.

Академік П. Л. Капіца запропонував замість детандера застосовувати **турбодетандер**, в якому газ, стиснутий всього лише до 500-600 кПа, охолоджується, здійснюючи роботу по обертанню турбіни. Цей метод успішно застосовувався Капіцею для зріджування гелію, попереднє охолодження якого здійснювалося рідким азотом. Сучасні потужні холодильні установки працюють за принципом турбодетандера.

§ 66. Властивості рідин. Поверхневий натяг

Рідина є агрегатним станом речовини, проміжним між газоподібним і твердим, тому вона має властивості як газоподібних, так і твердих речовин. Рідини, подібно до твердих тіл, мають певний об'єм, а подібно до газів, набувають форми посудини, в якій вони знаходяться (див. § 28). Молекули газу практично не зв'язані між собою силами міжмолекулярної взаємодії, і в даному випадку середня енергія теплового руху молекул газу значно більша середньої потенціальної енергії, обумовленої силами притягання між ними (див. § 60), тому молекули газу розлітаються в різні боки і газ займає наданий йому об'єм. У твердих і рідких тілах сили притягання між молекулами вже суттєві і утримують молекули на певній відстані одна від одної. В цьому випадку середня енергія хаотичного теплового руху молекул менша середньої потенціальної енергії, обумовленої силами міжмолекулярної взаємодії, і її недостатньо для подолання сил притягання між молекулами, тому тверді тіла і рідини мають певний об'єм.

Рентгеноструктурний аналіз рідин показав, що характер розташування часток рідини проміжний між газом і твердим тілом. У газах молекули рухаються хаотично, тому немає ніякої закономірності у їх взаємному розташуванні. Для твердих тіл спостерігається так званий *далекий порядок* в розташуванні часток, тобто їх впорядковане розташування, що повторюється на великих відстанях. У рідинах має місце так званий *близький порядок* в розташуванні часток, тобто їх впорядковане розташування, що повторюється на відстанях, порівнянних з міжатомними.

Теорія рідини до цього часу повністю не розвинута. Розробка ряду проблем в дослідженні складних властивостей рідини належить Я.І. Френзелю (1894–1952). Тепловий рух в рідині він пояснював тим, що кожна молекула впродовж деякого часу коливається біля певного положення рівноваги, після чого стрибком переходить в нове положення, віддалене від початкового на відстані порядку міжатомного. Таким чином, молекули рідини досить повільно переміщуються по усій масі рідини і дифузія відбувається набагато повільніше, ніж в газах. З підвищенням температури рідини частота коливального руху різко збільшується, зростає рухливість молекул, що, у свою чергу, є причиною зменшення в'язкості рідини.

На кожен молекулу рідини з боку навколишніх молекул діють сили притягання, що швидко убувають з відстанню (див. рис. 88); отже, починаючи з деякої мінімальної відстані силами притягання між молекулами можна нехтувати. Ця відстань (порядку 10^{-9} м) називається **радіусом молекулярної дії** r , а сфера радіусу r - **сферою молекулярної дії**.

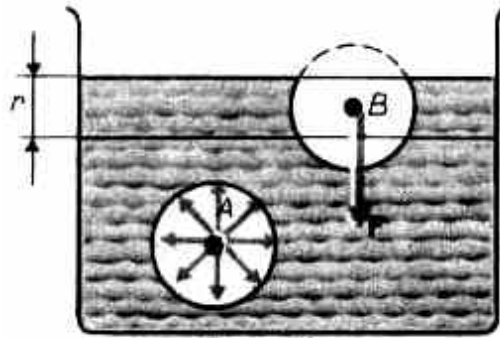


Рис. 96

Виділимо всередині рідини яку-небудь молекулу А (рис. 96) і проведемо навколо неї сферу радіусу r . Відповідно до визначення, досить врахувати дію на цю молекулу лише тих молекул, які знаходяться всередині сфери молекулярної дії. Сили, з якими ці молекули діють на молекулу В спрямовані в різні боки і в середньому скомпенсовані, тому результуюча сила, що діє на молекулу усередині рідини з боку інших молекул, дорівнює нулю. Інша справа, якщо молекула, наприклад молекула В, розташована від поверхні на відстані, меншій за r . В даному випадку сфера молекулярної дії лише частково розташована всередині рідини. Оскільки концентрація молекул в розташованому над рідиною газі мала в порівнянні з їх концентрацією в рідині, то рівнодійна сил F , прикладених до кожної молекули поверхневого шару, не дорівнює нулю і спрямована всередину рідини. Таким чином, результуючі сили усіх молекул поверхневого шару чинять на рідину тиск, що називається **молекулярним** (або **внутрішнім**). Молекулярний тиск не діє на тіло, вміщене в рідину, оскільки воно обумовлене силами, що діють тільки між молекулами самої рідини.

Сумарна енергія часток рідини складається з енергії їхнього хаотичного теплового руху і потенціальної енергії, обумовленої силами міжмолекулярної взаємодії. Для переміщення молекули з глибини рідини в поверхневий шар потрібно витратити роботу. Ця робота здійснюється за рахунок кінетичної енергії молекул і йде на збільшення їх потенціальної енергії. Тому молекули поверхневого шару рідини мають більшу потенціальну енергію, ніж молекули всередині рідини. Ця додаткова енергія, яку мають молекули в поверхневому шарі рідини, називається **поверхневою енергією**, і пропорційна площі шару ΔS :

$$\Delta E = \sigma \Delta S, \quad (66.1)$$

де σ – поверхневий натяг, що визначається, як густина поверхневої енергії

Оскільки рівноважний стан характеризується мінімумом потенціальної енергії, то рідина за відсутності зовнішніх сил набуватиме такої форми, щоб при заданому об'ємі вона мала мінімальну поверхню, тобто форму кулі. Спостерігаючи найдрібніші крапельки, зважені в повітрі, можемо бачити, що вони дійсно мають форму кульок, але дещо спотворену через дію сил земного тяжіння. В умовах невагомості крапля будь-якої рідини (незалежно від її розмірів) має сферичну форму, що доведено експериментально на космічних кораблях.

Таким чином, умовою стійкої рівноваги рідини є мінімум поверхневої енергії. Це означає, що рідина при заданому об'ємі повинна мати найменшу площу поверхні, тобто рідина прагне скоротити площу вільної поверхні. В цьому випадку поверхневий шар рідини можна уподібнити до розтягнутої пружної плівки, в якій діють сили натягу.

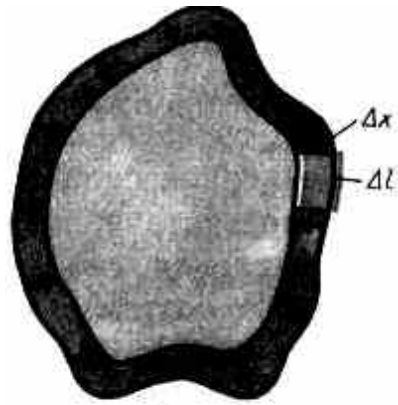


Рис. 97

Розглянемо поверхню рідини (рис. 97), обмежену замкненим контуром. Під дією сил поверхневого натягу (спрямовані по дотичній до поверхні рідини і перпендикулярно до ділянки контуру, на який вони діють) поверхня рідини скоротилася і даний контур перемістився в положення, відмічене світло-сірим кольором. Сили, що діють з боку виділеної ділянки на межуючі з ним ділянки, виконують роботу

$$\Delta A = f \Delta l \Delta x,$$

де $f = F / \Delta l$ – сила поверхневого натягу, яка діє на одиницю довжини контуру поверхні рідини.

З рис. 97 видно, що $\Delta l \Delta x = \Delta S$, тобто

$$\Delta A = f \Delta S. \quad (66.2)$$

Ця робота виконується за рахунок зменшення поверхневої енергії, тобто

$$\Delta A = \Delta E. \quad (66.3)$$

З порівняння виразів (66.1) -(66.3) видно, що

$$\sigma = f, \quad (66.4)$$

тобто **поверхневий натяг** σ дорівнює силі поверхневого натягу, що припадає на одиницю, довжини контуру, який обмежує поверхню. Одиниця поверхневого натягу - ньютон на метр (Н/м) або джоуль на квадратний метр (Дж/м²) (див. (66.4) і (66.1)). Більшість рідин при температурі 300 К має поверхневий натяг порядку 10^{-2} – 10^{-1} Н/м. Поверхневий натяг з підвищенням температури зменшується, оскільки збільшуються середні відстані між молекулами рідини.

Поверхневий натяг суттєво залежить від домішок, що містяться в рідинах. **Речовини**, які послаблюють поверхневий натяг рідини, називаються **поверхнево-активними**. Найбільш відомою поверхнево-активною речовиною по відношенню до води є мило. Воно сильно зменшує її поверхневий натяг (приблизно з $7,5 \cdot 10^{-2}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м). Поверхнево-активними речовинами, що знижують поверхневий натяг води, є також спирти, ефіри, нафта та ін.

Існують речовини (цукор, сіль), які збільшують поверхневий натяг рідини завдяки тому, що їхні молекули взаємодіють з молекулами рідини сильніше, ніж молекули рідини між собою. Наприклад, якщо посолити мильний розчин, то в поверхневий шар рідини виштовхується молекул мила більше, ніж в прісній воді. У миловарній техніці мило "висолюється" цим способом з розчину.

§ 67. Змочування

З практики відомо, що крапля води розтікається на склі і набуває форми, зображеної на рис. 98, тоді як ртуть на тій же поверхні перетворюється на дещо сплюснуту краплю (рис. 99). У першому випадку говорять, що рідина *змочує* тверду поверхню, в другому - *не змочує* її. Змочування залежить від характеру сил, що діють між молекулами поверхневих шарів дотичних середовищ. Для змочуючої рідини сили притягання між молекулами рідини і твердого тіла більше, ніж між молекулами самої рідини, і рідина прагне збільшити поверхню дотику з твердим тілом. Для незмочуючої рідини сили притягання між молекулами рідини і твердого тіла менша, ніж між молекулами рідини, і рідина прагне зменшити поверхню свого дотику з твердим тілом.

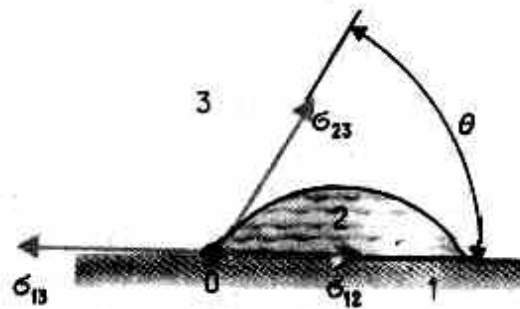


Рис. 98

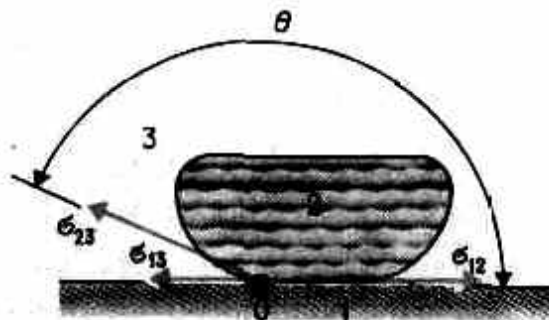


Рис. 99

До лінії дотику трьох середовищ (точка O є її перетином з площиною креслення) прикладені три сили поверхневого натягу, які спрямовані по дотичній всередину поверхні дотику відповідних двох середовищ (рис. 98 і 99). Ці сили, віднесені до одиниці довжини лінії дотику, дорівнюють відповідним поверхневим натягам σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} . Кут θ між дотичними до поверхні рідини і твердого тіла називається **крайовим кутом**. Умовою рівноваги краплі (рис. 98) є рівність нулю суми проєкцій сил поверхневого натягу на напрям дотичної до поверхні твердого тіла, тобто

$$-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta = 0,$$

звідки

$$\cos \theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12}) / \sigma_{23}. \quad (67.1)$$

З умови (67.1) витікає, що крайовий кут може бути гострим або тупим в залежності від значень σ_{13} і σ_{12} . Якщо $\sigma_{13} > \sigma_{12}$, то $\cos \theta > 0$ і кут θ - гострий (рис. 98), тобто рідина

змочує тверду поверхню. Якщо $\sigma_{13} < \sigma_{12}$, то $\cos\theta < 0$ і кут θ - тупий (мал. 99), тобто рідина не змочує тверду поверхню.

Крайовий кут вдовольняє умову (67.1), якщо

$$|\sigma_{13} - \sigma_{12}| / \sigma_{23} < 1. \quad (67.2)$$

Якщо умова (67.2) не виконується, то крапля рідини не може знаходитися в рівновазі. Якщо $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то рідина розтікається по поверхні твердого тіла, покриваючи його тонкою плівкою (наприклад, гас на поверхні скла), - має місце **повне змочування** (в даному випадку $\theta = 0$). Якщо $\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23}$, то рідина стягується в кулясту краплю, в граничному випадку маючи з нею лише одну точку дотику (наприклад, крапля води на поверхні парафіну), - має місце **повне незмочування** (в даному випадку $\theta = \pi$).

Змочування і незмочування є поняттями відносними, тобто рідина, що змочує одну тверду поверхню, не змочує іншу. Наприклад, вода змочує скло, але не змочує парафін; ртуть не змочує скло, але змочує чисті поверхні металів.

Явища змочування і незмочування мають велике значення в техніці. Наприклад, в методі флотаційного збагачення руди (відділення руди від порожньої породи) її, дрібно роздроблену, збовтують в рідині, що змочує порожню породу і не змочує руду. Через цю суміш продувається повітря, а потім вона відстоюється. При цьому змочені рідиною частки породи опускаються на дно, а крупинки мінералів "прилипають" до бульбашок повітря і спливають на поверхню рідини. При механічній обробці металів їх змочують спеціальними рідинами, що полегшує і прискорює обробку.

§ 68. Тиск під викривленою поверхнею рідини

Якщо поверхня рідини не плоска, а викривлена, то вона чинить на рідину *надмірний (додатковий) тиск*. Цей тиск, обумовлений силами поверхневого натягу, для увігнутої поверхні - негативний.

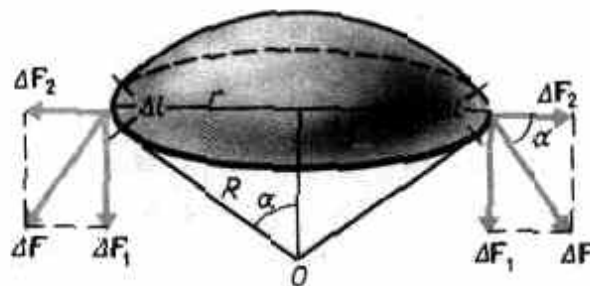


Рис. 100

Для розрахунку надлишкового тиску припустимо, що вільна поверхня рідини має форму сфери радіуса R , від якої уявно відсічений кульовий сегмент, що спирається на коло радіуса $r = R \sin\alpha$ (рис. 100). На кожен нескінченно малий елемент довжини Δl цього контуру діє сила поверхневого натягу $\Delta F = \sigma \Delta l$, дотична до поверхні сфери. Розклавши ΔF на два компоненти (ΔF_1 і ΔF_2), бачимо, що геометрична сума сил ΔF_2 дорівнює нулю, оскільки ці сили на протилежних сторонах контуру спрямовані в протилежні боки і взаємно урівноважуються. Тому рівнодіюча сил поверхневого натягу, що діють на вирізаний сегмент, спрямована перпендикулярно до площини перерізу всередину рідини і дорівнює алгебраїчній сумі складових ΔF_1 :

$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin \alpha = \\ = \sum \sigma \Delta l \frac{r}{R} = \frac{\sigma r}{R} \sum \Delta l = \frac{\sigma r}{R} 2\pi r.$$

Розділивши цю силу на площу основи сегменту πr^2 , обчислимо надмірний (додатковий) тиск на рідину, що створюється силами поверхневого натягу і обумовлений кривизною поверхні:

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\sigma\pi r^2}{R\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (68.1)$$

Якщо поверхня рідини увігнута, то можна довести, що результуюча сила поверхневого натягу спрямована з рідини і дорівнює

$$\Delta p = -2\sigma/R. \quad (68.2)$$

Отже, тиск усередині рідини під увігнутою поверхнею менше, ніж в газі, на величину Δp .

Формули (68.1) і (68.2) є окремим випадком **формули Лапласа**, що визначає надлишковий тиск для довільної поверхні рідини двоюкої кривизни :

$$\Delta p = \sigma (1/R_1 + 1/R_2), \quad (68.3)$$

де R_1 та R_2 – радіуси кривизни двох будь-яких взаємно перпендикулярних нормальних перерізів поверхні рідини в цій точці. Радіус кривизни позитивний, якщо центр кривизни відповідного перерізу знаходиться усередині рідини, і негативний, якщо центр кривизни знаходиться поза рідиною.

Для сферичної викривленої поверхні ($R_1=R_2=R$) вираз (68.3) переходить в (68.1), для циліндричної ($R_1=R$ і $R_2=\infty$) - надлишковий тиск

$$\Delta p = \sigma(1/R + 1/\infty) = \sigma/R.$$

Для плоскої поверхні ($R_1=R_2=\infty$) сили поверхневого натягу надлишкового тиску не створюють.

§ 69. Капілярні явища

Якщо помістити вузьку трубку (**капіляр**) одним кінцем в рідину, налиту в широку посудину, то внаслідок змочування або незмочування рідиною стінок капіляра кривизна поверхні рідини в капілярі стає значною. Якщо рідина змочує матеріал трубки, то всередині її поверхня рідини – **меніск** - має увігнуту форму, якщо не змочує – опуклу (рис. 101).

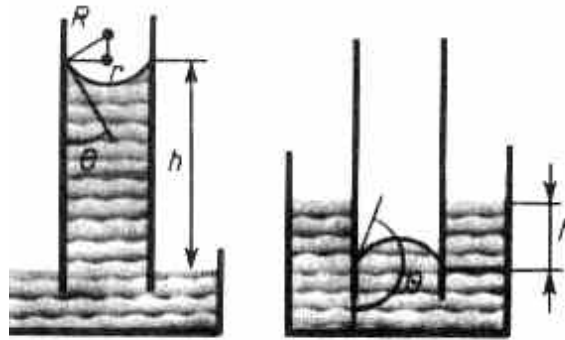


Рис. 101

Під увігнутою поверхнею рідини з'явиться негативний надлишковий тиск, що визначається за формулою (68.2). Наявність цього тиску призводить до того, що рідина в капілярі піднімається, оскільки під плоскою поверхнею рідини в широкій посудині надлишкового тиску немає. Якщо ж рідина не змочує стінки капіляра, то позитивний надлишковий тиск приведе до опускання рідини в капілярі. Явище зміни висоти рівня рідини в капілярах називається **капілярністю**. Рідина в капілярі піднімається або опускається на таку висоту h , при якій тиск стовпа рідини (**гідростатичний тиск**) ρgh урівноважується надлишковим тиском Δp , тобто

$$2\sigma/R = \rho gh,$$

де ρ – густина рідини, g – прискорення вільного падіння.

Якщо m – радіус капіляра, θ – крайовий кут, то з рис. 101 витікає, що $(2\sigma \cos\theta)/r = \rho gh$, звідки

$$h = (2\sigma \cos\theta) / (\rho g r). \quad (69.1)$$

Відповідно до того, що змочуюча рідина по капіляру піднімається, а незмочуюча – опускається, з формули (69.1) при $\theta < \pi/2$ ($\cos\theta > 0$) отримаємо позитивні значення h , а при $\theta > \pi/2$ ($\cos\theta < 0$) – негативні. З виразу (69.1) видно також, що висота підняття (опускання) рідини в капілярі обернено пропорційна до його радіусу. У тонких капілярах рідина піднімається досить високо. Так, при повному змочуванні ($\sigma = 0$) вода ($\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$, $\sigma = 0,073 \text{ Н/м}$) в капілярі діаметром 10 мкм піднімається на висоту $h \approx 3 \text{ м}$.

Капілярні явища грають велику роль в природі і техніці. Наприклад, вологообмін в ґрунті і в рослинах здійснюється за рахунок підняття води по дуже тонких капілярах. На капілярності базується дія готів, вбирання вологи бетоном і т. д.

§ 70. Тверді тіла. Моно- і полікристали

Тверді тіла (кристали) характеризуються наявністю значних сил міжмолекулярної взаємодії і зберігають сталими не лише свій об'єм, але й форму. Кристали мають правильну геометричну форму, яка, як показали рентгенографічні дослідження німецького фізика-теоретика М. Лауе (1879-1960), є результатом впорядкованого розташування часток (атомів, молекул, іонів), з яких складається кристал. Структура, для якої характерне регулярне розташування часток з періодичною повторюваністю в трьох вимірах, називається **кристалічною решіткою**. Точки, в яких розташовані частки, а точніше – точки, відносно яких частки здійснюють коливання, називаються **вузлами кристалічної решітки**.

Кристалічні тіла можна розділити на дві групи: монокристали і полікристали. **Монокристали** - тверді тіла, частки яких утворюють єдину кристалічну решітку. Кристалічна структура монокристалів проявляється у їх зовнішній формі. Хоча зовнішня форма монокристалів одного виду може бути різною, але кути між відповідними гранями у них залишаються сталими. Це **закон сталості кутів**, сформульований М. В. Ломоносовим. Він зробив важливий висновок, що правильна форма кристалів пов'язана із закономірним розміщенням часток, що утворюють кристал. Монокристалами є більшість мінералів. Проте великі природні монокристали зустрічаються досить рідко (наприклад, лід, кухарська сіль, ісландський шпат). В наш час багато монокристалів вирощуються штучно. Умови росту великих монокристалів (чистий розчин, повільне охолодження і т. д.) часто не витримуються, тому більшість твердих тіл мають дрібнокристалічну структуру, тобто складається з безлічі хаотично орієнтованих дрібних кристалічних зерен. Такі тверді тіла називаються **полікристалами** (багато гірських порід, метали і сплави).

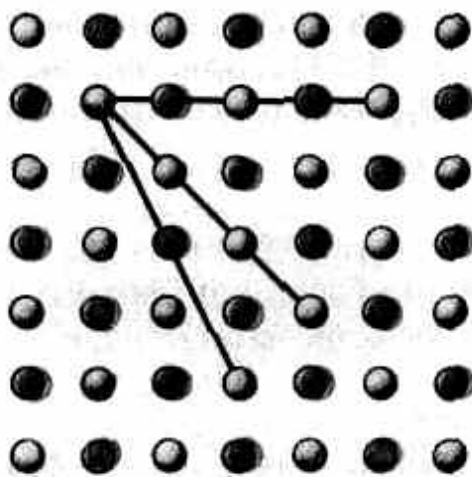


Рис. 102

Характерною особливістю монокристалів є їх **анізотропність**, тобто залежність фізичних властивостей - пружних, механічних, теплових, електричних, магнітних, оптичних - від напрямку. Анізотропія монокристалів пояснюється тим, що в кристалічній решітці відрізняється число часток, що припадають на однакові по довжині, але різні по напрямку відрізки (рис. 102), тобто густина розташування часток кристалічної решітки по різних напрямках не однакова, що і призводить до відмінності властивостей кристала уздовж цих напрямів. У полікристалах анізотропія спостерігається лише для окремих дрібних кристалів, але їх різна орієнтація призводить до того, що властивості полікристала по усіх напрямках в середньому однакові.

§71. Типи кристалічних твердих тіл

Існує дві ознаки для класифікації кристалів: 1) кристалографічна; 2) фізична (природа часток, розташованих у вузлах кристалічної решітки, і характер сил взаємодії між ними).

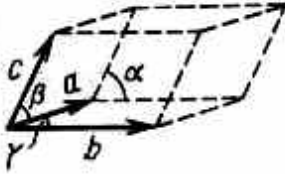
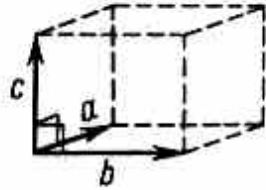
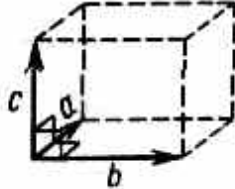
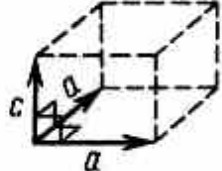

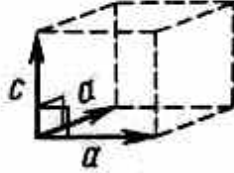
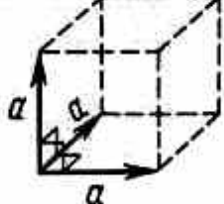
1. Кристалографічна ознака кристалів. В даному випадку важлива лише просторова періодичність в розташуванні часток, тому можна відволіктися від їх внутрішньої структури, розглядаючи частки як геометричні точки.

Кристалічна решітка може мати різні види симетрії. **Симетрія кристалічної решітки** - її властивість суміщатись з собою при деяких просторових переміщеннях, наприклад паралельних перенесеннях, поворотах, відображеннях або їх комбінаціях і т. д.

Кристалічній решітці, як довів російський кристалограф Є. С. Федоров (1853-1919), властиві 230 комбінацій елементів симетрії, або 230 різних **просторових груп**.

З переносною симетрією в тривимірному просторі пов'язують поняття тривимірної періодичної структури - **просторової решітки**, або **решітки Браве**, поняття про яку введене французьким кристалографом О. Браве (1811 -1863). Будь-яка просторова решітка може бути складена повторенням в трьох різних напрямках одного і того ж структурного елементу - **елементарної комірки**. Всього існує 14 типів решіток Браве, які розрізняються по виду переносній симетрії. Вони розподіляються по семи **кристалографічних системах**, або **сингоніях**, що представлені в порядку зростаючої симетрії в табл. 3. Для опису елементарних комірок використовують кристалографічні осі координат, які проводять паралельно ребрам елементарної комірки, а початок координат вибирають в лівому кутку передньої грані елементарної комірки. Елементарна кристалічна комірка є паралелепіпедом, побудованим на ребрах a , b , c з кутами α , β і γ між ребрами (табл. 3). Величини a , b і c та α , β і γ називаються **параметрами елементарної комірки** і однозначно її визначають.

Таблица 3

Кристаллографическая система	Характеристика элементарной ячейки	Форма элементарной ячейки
Триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Моноклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
Ромбическая	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Тетрагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ромбоэдрическая (тригональная)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Гексагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	
Кубическая	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

2. Фізична ознака кристалів.

Залежно від роду часток, розташованих у вузлах кристалічної решітки, і характеру сил взаємодії між ними кристали розділяються на чотири типи: іонні, атомні, металеві, молекулярні.

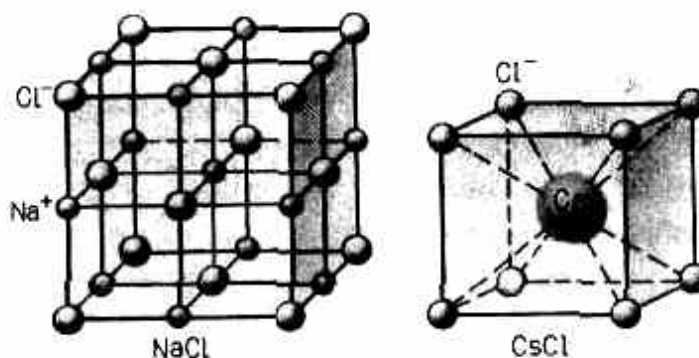


Рис. 103

Іонні кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються по черзі іони протилежного знаку. Типовими іонними кристалами є більшість галоїдних сполук лужних металів (NaCl, CsCl, KBr і т.д.), а також оксидів різних елементів (MgO, CaO і т.д.). Структури решіток двох найбільш характерних іонних кристалів – NaCl (решітка являє собою дві однакові гранецентровані кубічні решітки, вкладені одна в одну; у вузлах однієї з цих решіток знаходяться іони Na⁺, у вузлах іншій - іони Cl⁻) і CsCl (кубічна об'ємно центрована решітка - в центрі кожної елементарної решітки знаходиться іон) - показані на рис. 103. Сили взаємодії між іонами є в основному електростатичними (кулонівськими). **Зв'язок**, обумовлений кулонівськими силами притягання між різнойменно зарядженими іонами, називається **іонним** (чи **гетерополярним**). У іонних решітках не можна виділити окремих молекул: кристал являє собою наче б то одну велетенську молекулу.

Атомні кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються нейтральні атоми, які утримуються у вузлах решітки **гомеополярними**, або **ковалентними, зв'язками** квантово-механічного походження (у сусідніх атомів усупільнені валентні електрони, найменш зв'язані з атомом). Атомними кристалами є алмаз і графіт (два різні стани вуглецю), деякі неорганічні з'єднання (ZnS, BeO і т.д.), а також типові напівпровідники - германій Ge і кремній Si.

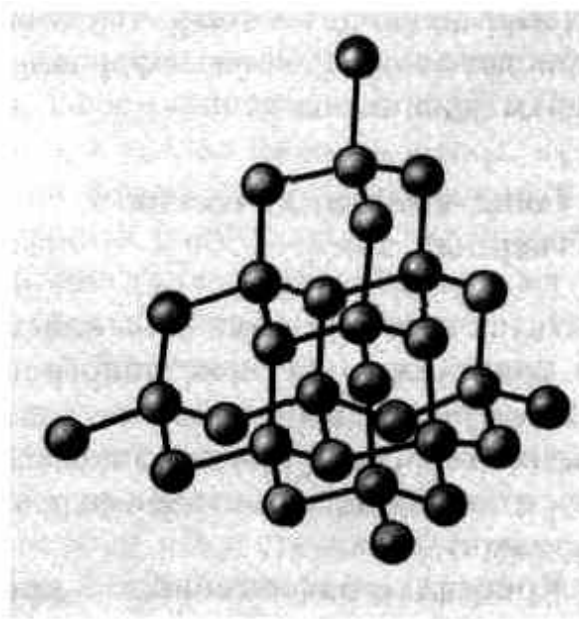


Рис. 104

Структура решітки алмазу наведена на рис. 104, де кожен атом вуглецю оточений чотирма такими ж атомами, які розташовуються на однакових відстанях від нього у вершинах тетраедрів.

Валентні зв'язки реалізуються парами електронів, які рухаються по орбітах, що охоплюють обидва атоми, і носять спрямований характер: ковалентні сили спрямовані від центрального атома до вершин тетраедра. На відміну від графіту решітка алмазу не містить плоских шарів, що не дозволяє зсувати окремі ділянки кристала, тому алмаз є міцною сполукою.

Металеві кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються позитивні іони металу. При утворенні кристалічної решітки валентні електрони, порівняно слабо зв'язані з атомами, відділяються від атомів і колективізуються: вони вже належать не одному атому, як у випадку іонного зв'язку, і не парі сусідніх атомів, як у випадку гомеоплярного зв'язку, а всьому кристалу в цілому. Таким чином, в металах між позитивними іонами хаотично, подібно до молекул газу, рухаються "вільні" електрони, наявність яких забезпечує добру електропровідність металів. Оскільки металевий зв'язок не має спрямованої дії і позитивні іони решітки однакові за властивостями, то метали повинні мати симетрію високого порядку. Дійсно, більшість металів мають кубічну об'ємно центровану (Li, Na, K, Rb, Cs) і кубічну гранецентровану (Cu, Ag, Pt, Au) решітки. Найчастіше метали зустрічаються у вигляді полікристалів.

Молекулярні кристали. У вузлах кристалічної решітки розташовуються нейтральні молекули речовини, сили взаємодії між якими обумовлені незначним взаємним зміщенням електронів в електронних оболонках атомів. Ці сили називаються ван-дер-ваальсівськими, оскільки вони мають ту ж природу, що й сили притягання між молекулами, що призводять до відхилення газів від ідеальності. Молекулярними кристалами є, наприклад, більшість органічних сполук (парафін, спирт, гума і т. д.), інертні гази (Ne, Ar, Kr, Xe) і гази CO_2 , O_2 , N_2 в твердому стані, лід, а також кристали броду Br_2 , йоду I_2 . Ван-дер-ваальсівські сили досить слабкі, тому молекулярні кристали легко деформуються.

У деяких твердих тілах одночасно може реалізовуватись декілька видів зв'язку. Прикладом цього служить графіт (гексагональна решітка). Решітка графіту (рис. 105) складається з ряду паралельних площин, в яких атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників.

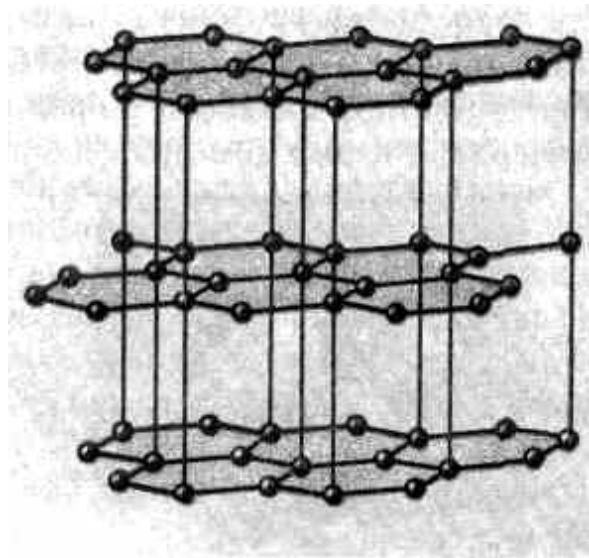


Рис. 105

Відстань між площинами більш ніж в два рази перевищує відстань між атомами шестикутника. Плоскі шари зв'язані один з одним ван-дер-ваальсівськими силами. В межах шару три валентні електрони кожного атома вуглецю утворюють ковалентний зв'язок з сусідніми атомами вуглецю, а четвертий електрон, залишаючись "вільним", колективізується, але не в усій решітці, як у разі металів, а в межах одного шару. Таким чином, в даному випадку здійснюється три види зв'язку: гомеополарний і металевий - в межах одного шару; ван-дер-ваальсівський - між шарами. Цим пояснюється м'якість графіту, оскільки його шари можуть ковзати один відносно одного.

Різниця у будові кристалічних решіток двох різновидів вуглецю - графіту і алмазу - пояснює різницю в їх фізичних властивостях: м'якість графіту і твердість алмазу; графіт - провідник електрики, алмаз - діелектрик (немає вільних електронів) і т. д.

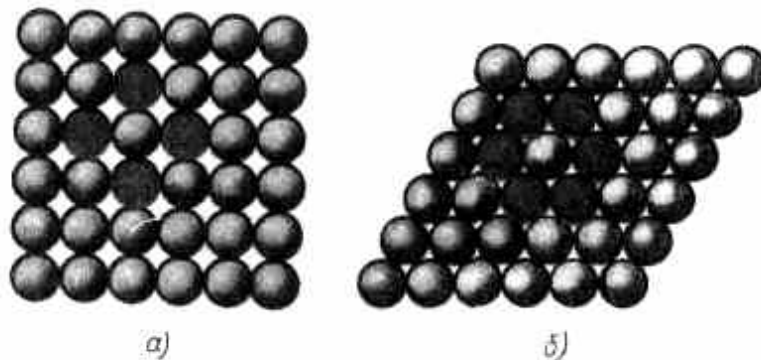


Рис. 106

Розташування атомів в кристалах характеризується також **координаційним числом** - числом найближчих однотипних з даним атомом сусідніх атомів в кристалічній решітці або молекул в молекулярних кристалах. Для модельного зображення кристалічних структур з атомів і іонів користуються системою щільного пакування куль. Розглядаючи простий випадок щільного пакування куль однакового радіусу на площині, приходимо до двох способів їх розташування (рис. 106, а, б). Права упаковка є щільнішою, оскільки при рівній кількості куль площа ромба зі стороною, до дорівнює стороні квадрата, менше площі квадрата. Як видно з рисунка, відмінність в пакуванні зводиться до відмінності координаційних чисел: в лівому пакуванні координаційне число дорівнює 4, в правому - 6. Тобто чим щільніше пакування, тим більше координаційне число.

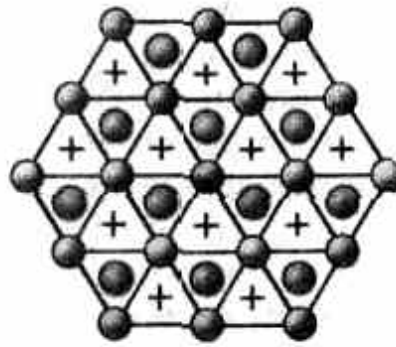


Рис. 107

Розглянемо, за яких умов щільне пакування куль в просторі може відповідати тій або іншій кристалічній структурі, наведеній раніше. Почнемо будувати решітку з шару куль, представлених на рис. 106, б. Для спрощення подальших міркувань спроектуємо центри куль на площину, на якій вони лежать, позначивши їх сірими колами (рис. 107). На цю ж площину спроектуємо центри просвітів між кулями, які позначені на рис. 107 відповідно зеленими колами і хрестиками. Будь-який щільноупакований шар називатимемо шаром А, якщо центри його куль розташовані над сірими колами, шаром В - якщо над зеленими колами, шаром С - якщо над хрестиками. Над шаром А укладемо інший щільноупакований шар так, щоб кожна куля цього шару лежала на трьох кулях першого шару. Це можна зробити двома способами: взяти за другий шар або В, або С. Третій шар можна знову укласти двома способами і т. д. Таким чином, щільну упаковку можна описати як послідовність АВСВАС..., у якій не можуть стояти поряд шари, позначені однаковими буквами.

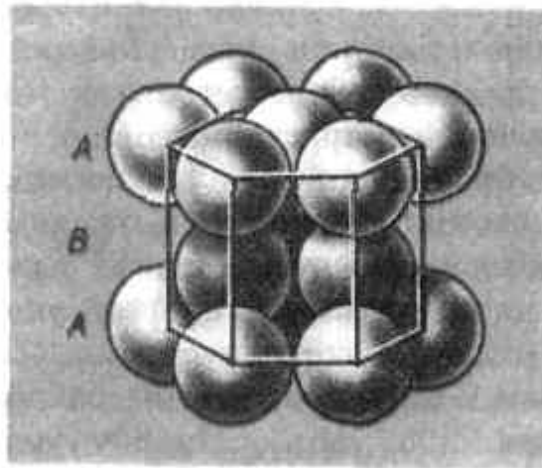


Рис. 108

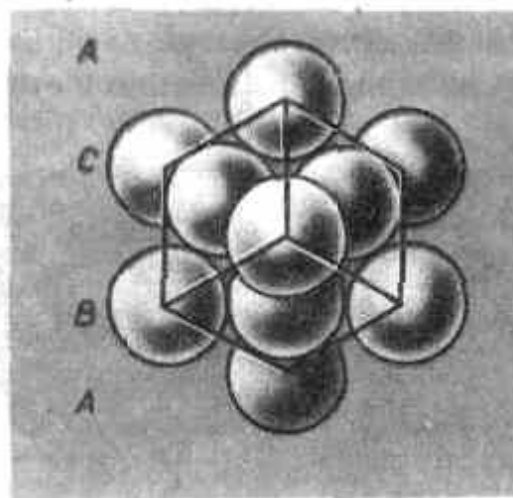


Рис. 109

З великої кількості можливих комбінацій в кристалографії реальне значення мають два типи пакування: 1) двошарове пакування $ABABAB\dots$ - гексагональна щільноупакована структура (рис. 108); 2) тришарове пакування $ABCABC\dots$ - кубічна гранецентрована структура (рис. 109). У обох решітках координаційне число дорівнює 12 і щільність пакування однакова - атоми займають 74% загального об'єму кристала. Координаційне число, що відповідає кубічній об'ємноцентрованій решітці, дорівнює 8, решітці алмазу (див. рис. 104) дорівнює 4.

Окрім дво- і тришарових пакувань можна побудувати багатошарові з великим періодом повторюваності однакових шарів, наприклад $ABCBCACBCBCAC\dots$ - шестишарове пакування. Існує модифікація карбиду SiC з періодом повторюваності 6, 15 і 243 шари.

Якщо кристал побудований з атомів різних елементів, то його можна представити у вигляді щільного пакування куль різних розмірів. На рис. 110 приведено модельне зображення кристала кухарської солі.

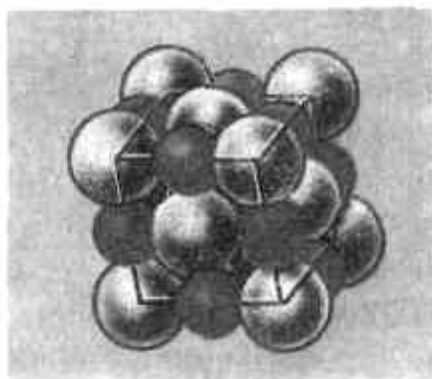


Рис. 110

Великі іони хлору ($r=181$ пм) утворюють щільне тришарове пакування, у якому великі порожнечі заповнені меншими за розміром іонами натрію ($r = 98$ пм). Кожен іон Na оточений шістьма іонами Cl, і, навпаки, кожен іон Cl - шістьма іонами Na.

§ 72. Дефекти в кристалах

Розглянуті в § 71 ідеальні кристалічні структури існують лише в дуже малих об'ємах реальних кристалів, в яких завжди існують відхилення від впорядкованого розташування часток у вузлах решітки, що називаються **дефектами кристалічної решітки**. Дефекти діляться на **макроскопічні**, які виникають в процесі утворення і зростання кристалів (наприклад, тріщини, пори, чужорідні макроскопічні включення), і **мікроскопічні**, обумовлені мікроскопічними відхиленнями від періодичності. **Мікродефекти** діляться на точкові і лінійні. Точкові дефекти бувають трьох типів: 1) **вакансія** - відсутність атома у вузлі кристалічної решітки (рис. 111, а); 2) **міжвузольний атом** - атом, що проник в міжвузольний простір (рис. 111, б); 3) **домішковий атом** - атом домішки, який або заміщає атом основної речовини в кристалічній решітці (**домішка заміщення**, рис. 111, в), або проник у міжвузольний простір (**домішка проникнення**, рис. 111, б; тільки у міжвузлі замість атома основної речовини розташовується атом домішки). Точкові дефекти порушують лише близький порядок в кристалах, не зачіпаючи далекого порядку, - в цьому полягає їхня характерна особливість.

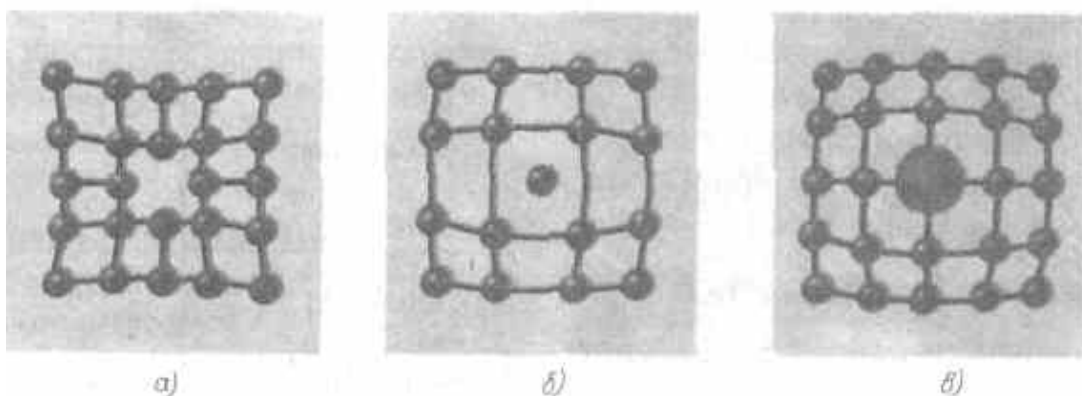


Рис. 111

Лінійні дефекти порушують далекий порядок. Як впливає з дослідів, механічні властивості кристалів значною мірою визначаються дефектами особливого виду - дислокаціями. **Дислокації** - лінійні дефекти, що порушують правильне чергування атомних площин.

Дислокації бувають **крайові та гвинтові**. Якщо одна з атомних площин обривається всередині кристала, то край цієї площини утворює крайову дислокацію (рис. 112, а). У випадку гвинтової дислокації (рис. 112, б) жодна з атомних площин усередині кристала не обривається, а самі площини лише приблизно паралельні і змикаються одна з одною так, що фактично кристал складається з однієї атомної площини, вигнутої по гвинтовій поверхні.

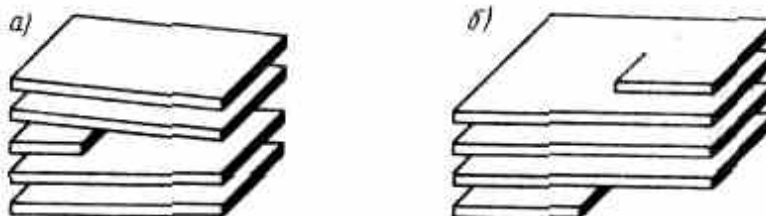


Рис. 112

Густина дислокацій (кількість дислокацій, що припадають на одиницю площі поверхні кристала) для досконалих монокристалів складає $10^2-10^3 \text{ см}^{-2}$, для деформованих кристалів - $10^{10}-10^{12} \text{ см}^{-2}$. Дислокації ніколи не обриваються, вони або виходять на поверхню, або розгалужуються, тому в реальному кристалі утворюються плоскі або просторові сітки дислокацій. Дислокації і їх рух можна спостерігати за допомогою електронного мікроскопа, а також методом вибіркового травлення - в місцях виходу дислокації на поверхню виникають ямки травлення (інтенсивне руйнування кристала під дією реагенту), що "проявляють" дислокації.

Наявність дефектів в кристалічній структурі впливає на властивості кристалів, аналіз яких проведемо нижче.

§ 73. Теплоємність твердих тіл

В якості моделі твердого тіла розглянемо правильно побудовану кристалічну решітку, у вузлах якої частки (атоми, іони, молекули), що приймаються за матеріальні точки, коливаються біля своїх положень рівноваги - вузлів решітки - в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Таким чином, кожній частці, з яких складається кристалічна решітка, приписується три коливальні ступені свободи, кожна з яких, відповідно до закону рівнорозподілу енергії по ступенях свободи (див. § 50), має енергію kT .

Внутрішня енергія моля твердого тіла

$$U_m = 3N_A kT = 3RT,$$

де N_A – стала Авогадро; $N_A k = R$ (R – молярна газова стала).

Молярна теплоємність твердого тіла

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = 3R \approx 25 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}, \quad (73.1)$$

тобто молярна (атомна) теплоємність *хімічно простих тіл* в кристалічному стані однакова (дорівнює $3R$) і не залежить від температури. Цей закон був емпірично отриманий французькими вченими П. Дюлонгом (1785–1838) та Л. Пті (1791–1820) і носить назву **закону Дюлонга і Пті**.

Якщо тверде тіло є хімічною сполукою (наприклад, NaCl), то число часток в молі не дорівнює сталій Авогадро, а дорівнює nN_A , де n - число атомів в молекулі (для NaCl число часток в молі дорівнює $2N_A$, оскільки в одному молі NaCl міститься N_A атомів Na і N_A атомів Cl). Таким чином, молярна теплоємність *твердих хімічних сполук*

$$C_V = 3\pi R \approx 25n \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

тобто дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, з яких складається ця сполука.

Т а б л и ц а 4

Вещество	С, Дж/(моль·К)	
	Теоретическое значение	Экспериментальное значение
Алюминий Al	25	25,5
Алмаз С	25	5,9
Бериллий Be	25	15,6
Бор В	25	13,5
Железо Fe	25	26,8
Серебро Ag	25	25,6
NaCl	50	50,6
AgCl	50	50,9
CaCl ₂	75	75,2

Як показують дослідні дані (табл. 4), для багатьох речовин закон Дюлонга і Пті виконується з досить добрим наближенням, хоча деякі речовини (С, Ве, В) мають значні відхилення від обчислених теплоємностей. Крім того, як і у випадку газів (див. § 53), досліді по вимірюванню теплоємності твердих тіл за низьких температур показали, що вона залежить від температури (рис. 113). Поблизу нуля Кельвіна теплоємність тіл пропорційна T^3 , і тільки при досить високих температурах, характерних для кожної речовини, виконується умова (73.1). Алмаз, наприклад, має теплоємність, яка дорівнює $3R$ при 1800 К! Проте для більшості твердих тіл кімнатна температура є вже досить високою.

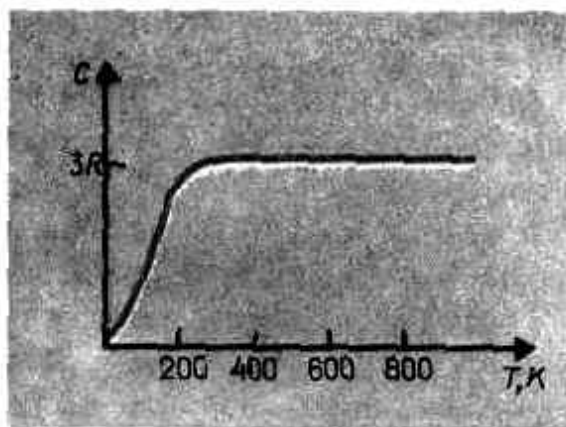


Рис. 113

Розбіжність дослідних і теоретичних значень теплоємностей, обчислених на основі класичної теорії, пояснили, виходячи з квантової теорії теплоємностей, А. Ейнштейн і П. Дебай (1884- 1966).

§ 74. Випаровування, сублімація, плавлення і кристалізація. Аморфні тіла

Як у рідинах, так і в твердих тілах завжди є деяке число молекул, енергія яких достатня для подолання притягання до інших молекул і які здатні відірватися від поверхні рідини або твердого тіла і перейти в навколишній простір. Цей процес для рідини називається **випаровуванням** (або **пароутворенням**), для твердих тіл – **сублімацією** (чи **перегоном**).

Випаровування рідин йде при будь-якій температурі, але його інтенсивність з підвищенням температури зростає. Разом з процесом випаровування відбувається процес **конденсації** пари в рідину, який його компенсує. Якщо число молекул, що покидають рідину за одиницю часу через одиницю поверхні, дорівнює числу молекул, що переходять з пари в рідину, то настає **динамічна рівновага** між процесами випаровування і конденсації. Пара, що знаходиться в рівновазі зі своєю рідиною, називається **насиченою** (см також § 62).

Для більшості твердих тіл процес сублімації за звичайних температур незначний і тиск пари над поверхнею твердого тіла малий; він підвищується з підвищенням температури. Інтенсивно сублімують такі речовини, як нафталін, камфора, що виявляється по різкому, властивому їм запаху. Особливо інтенсивно сублімація відбувається у вакуумі - цим користуються для виготовлення дзеркал. Відомий приклад сублімації - перетворення льоду на пару - мокра білизна висихає на морозі.

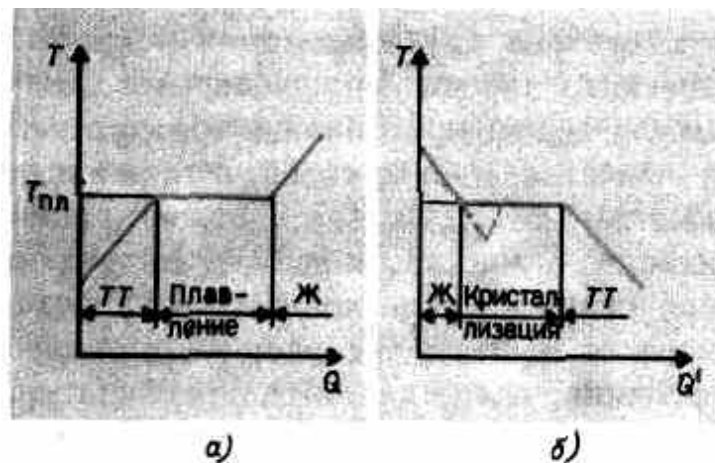


Рис. 114

Якщо тверде тіло нагрівати, то його *внутрішня енергія* (складається з енергії коливань часток у вузлах решітки і енергії взаємодії цих часток) зростає. При підвищенні температури амплітуда коливань часток збільшується доти, доки кристалічна решітка не зруйнується, - тверде тіло плавиться. На рис. 114, а зображено приблизна залежність $T(Q)$, де Q - кількість теплоти, отримана тілом при плавленні. У міру надання твердому тілу теплоти його температура підвищується, а при температурі плавлення $T_{пл}$ починається перехід тіла з твердого стану в рідкий. Температура $T_{пл}$ залишається сталою до тих пір, поки увесь кристал не розплавиться, і тільки тоді температура рідини знову почне підвищуватися.

Нагрівання твердого тіла до $T_{пл}$ ще не переводить його в рідкий стан, оскільки енергія часток речовини має бути достатньою для руйнування кристалічної решітки. В процесі плавлення теплота, що надається речовині, йде на здійснення роботи по руйнуванню кристалічної решітки, а тому $T_{пл} = \text{const}$ до розплавлення усього кристала. Теплота, що підводиться потім, піде знову-таки на збільшення енергії часток рідини і її температура почне підвищуватися. Кількість теплоти, необхідна для розплавлення 1 кг речовини, називається **питомою теплотою плавлення**.

Якщо рідину охолоджувати, то процес протікає у зворотному напрямі (рис. 114, б; Q' - кількість теплоти, яку віддало тіло при кристалізації): спочатку температура рідини знижується, потім за сталої температури, яка дорівнює $T_{пл}$, починається **кристалізація**, після її завершення температура кристала починає знижуватися. Для кристалізації речовини потрібна наявність так званих **центрів кристалізації** - кристалічних зародків, якими можуть бути не лише кристали речовини, що утворюється, але й домішки, а також пил, сажа і т. д. Відсутність центрів кристалізації в чистій рідині утруднює утворення мікроскопічних кристалів, і речовина, залишаючись в рідкому стані, охолоджується до температури, меншої температури кристалізації, при цьому утворюється **переохолоджена рідина** (на 114, б їй відповідає штрихова крива). При сильному переохолодженні починається спонтанне утворення центрів кристалізації і речовина кристалізується досить швидко.

Зазвичай переохолодження розплаву відбувається на величину від доль до десятків градусів, але для ряду речовин може досягати сотень градусів. Через велику в'язкість сильно переохолоджені рідини втрачають плинність, зберігаючи, як і тверді тіла, свою форму. Ці тіла дістали назву **аморфних твердих тіл**; до них відносяться смоли, віск, сургуч, скло. Аморфні тіла, які є, таким чином, переохолодженими рідинами, **ізотропні**, тобто їхні властивості в усіх напрямках однакові; для них, як і для рідин, характерний *близький порядок* в розташуванні часток; у них на відміну від рідин рухливість часток досить мала. Особливістю аморфних тіл є відсутність у них певної точки плавлення, тобто неможливо вказати певну температуру, вище за яку можна було б констатувати рідкий стан, а нижче - твердий. З досвіду відомо, що в аморфних тілах з часом може

спостерігатися процес кристалізації, наприклад в склі з'являються кристали; воно, втрачаючи прозорість, починає мутніти і перетворюється в полікристалічне тіло.

Останнім часом широке поширення в народному господарстві отримали **полімери** - органічні аморфні тіла, молекули яких складаються з великого числа однакових довгих молекулярних ланцюжків, сполучених хімічними (валентними) зв'язками. До полімерів відносяться як природні (крохмаль, білок, каучук, клітковина та ін.), так і штучні (пластмаса, гума, полістирол, лавсан, капрон та ін.) органічні речовини. Полімерам притаманні міцність і еластичність; деякі полімери витримують розтягування, в 5-10 разів. Це пояснюється тим, що довгі молекулярні ланцюжки можуть при деформації або згортатися в тугі клубки, або витягуватися в прямі лінії. Еластичність полімерів проявляється лише в певному інтервалі температур, нижче якого вони стають твердими і крихкими, а вище - пластичними. Хоча синтетичних полімерних матеріалів створено дуже багато (штучні волокна, замітники шкіри, будівельні матеріали, замітники металів та ін.), теорія полімерів до теперішнього часу повністю не розроблена. Її розвиток визначається запитом сучасної техніки, що вимагає синтезу полімерів із заздалегідь заданими властивостями.

§75. Фазові переходи I та II роду

Фазою називається термодинамічно рівноважний стан речовини, що відрізняється за фізичними властивостями від інших можливих рівноважних станів тієї ж речовини. Якщо, наприклад, в закритій посудині знаходиться вода, то ця система є *двофазною*: рідка фаза - вода; газоподібна фаза - суміш повітря з водяною парою. Якщо у воду кинути шматочки льоду, то ця система стане трифазною, в якій лід є твердою фазою. Часто поняття "фаза" вживається в смислі агрегатного стану, проте потрібно враховувати, що воно ширше, ніж поняття "агрегатний стан". В межах одного агрегатного стану речовина може знаходитися в декількох фазах, що відрізняються за своїми властивостями, складом і будовою (лід, наприклад, зустрічається в п'яти різних модифікаціях - фазах). Перехід речовини з однієї фази в іншу - **фазовий перехід** - завжди пов'язаний з якісними змінами властивостей речовини. Прикладом фазового переходу можуть служити зміни агрегатного стану речовини або переходи, пов'язані зі змінами в складі, будові і властивостях речовини (наприклад, перехід кристалічної речовини з однієї модифікації в іншу).

Розрізняють фазові переходи двох родів. **Фазовий перехід I роду** (наприклад, плавлення, кристалізація і т. д.) супроводжується поглинанням або виділенням теплоти, яка називається **теплотою фазового переходу**. Фазові переходи I роду характеризуються сталістю температури, змінами ентропії і об'єму. Пояснення цьому можна дати таким чином. Наприклад, при плавленні тілу треба надати певну кількість теплоти, щоб викликати руйнування кристалічної решітки. Теплота, що підводиться при плавленні, йде не на нагрів тіла, а на розрив міжатомних зв'язків, тому плавлення протікає за сталої температури. У подібних переходах - з більш впорядкованого кристалічного стану в менш впорядкований рідкий стан - міра хаотичності збільшується, тобто, згідно з другим законом термодинаміки, цей процес пов'язаний зі зростанням ентропії системи. Якщо перехід відбувається у зворотному напрямі (кристалізація), то система теплоту виділяє.

Фазові переходи, не зв'язані з поглинанням або виділенням теплоти і зміною об'єму, називаються **фазовими переходами II роду**. Ці переходи характеризуються сталістю об'єму і ентропії, але стрибкоподібною зміною теплоємності. Загальне трактування фазових переходів II роду запропоноване радянським ученим Л.Д. Ландау (1908-1968). Відповідно до цього трактування, фазові переходи II роду пов'язані зі зміною симетрії: вище точки переходу система, як правило, має більш високу симетрію, ніж нижче точки переходу. Прикладами фазових переходів II роду є: перехід феромагнітних речовин (заліза, нікелю) при певних тиску і температурі в парамагнітний стан; перехід металів і деяких сплавів при температурі, близькій до 0 К, в надпровідний стан, що

характеризується стрибкоподібним зменшенням електричного опору до нуля; перетворення звичайного рідкого гелію (гелію I) при $T=2,9\text{ K}$ в іншу рідку модифікацію (гелій II), що має властивості надплинності.

§ 76. Діаграма стану. Потрійна точка

Якщо система є однокомпонентною, тобто складається з хімічно однорідної речовини або її сполуки, те поняття фази співпадає з поняттям агрегатного стану. Відповідно до §60, одна і та ж сама речовина залежно від співвідношення між подвоєною середньою енергією, що припадає на один ступінь свободи хаотичного теплового руху молекул, і найменшою потенціальною енергією взаємодії молекул може знаходитися в одному з трьох агрегатних станів: твердому, рідкому або газоподібному. Це співвідношення, в свою чергу, визначається зовнішніми умовами - температурою і тиском. Отже, фазові перетворення також визначаються змінами температури і тиску. Для наочного зображення фазових перетворень використовується **діаграма стану** (рис. 115), на якій в координатах p , T задається залежність між температурою фазового переходу і тиском у вигляді кривих випаровування (КИ), плавлення (КП) і сублімації (КС), що розділяють поле діаграми на три області, які відповідають умовам існування твердої (ТТ), рідкої (Ж) і газоподібної (Г) фаз. Криві на діаграмі називаються **кривими фазової рівноваги**, кожна точка на них відповідає умовам рівноваги двох фаз, що співіснують: КП - твердого тіла і рідини, КИ - рідини і газу, КС - твердого тіла і газу.

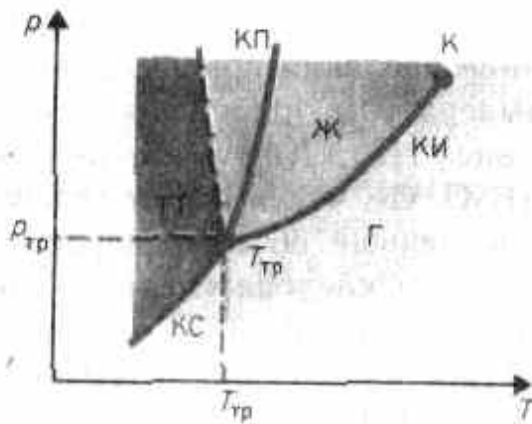


Рис. 115

Точка, в якій перетинаються ці криві і яка, отже, визначає умови (температуру $T_{тр}$ і відповідний рівноважний тиск $p_{тр}$) одночасного рівноважного співіснування трьох фаз речовини, називається **потрійною точкою**. Кожна речовина має лише одну потрійну точку. Потрійна точка води характеризується температурою $273,16\text{ K}$ (за шкалою Цельсія їй відповідає температура $0,01^{\circ}\text{C}$) і є основною реперною точкою для побудови термодинамічної температурної шкали.

Термодинаміка дає метод розрахунку кривої рівноваги двох фаз однієї і тієї ж речовини. Відповідно до **рівняння Клапейрона-Клаузіуса**, похідна від рівноважного тиску за температурою

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \quad (76.1)$$

де L – теплота фазового переходу, $(V_2 - V_1)$ – зміна об'єму речовини при переході її з першої фази у другу, T – температура переходу (процес ізотермічний).

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса дозволяє визначити нахили кривих рівноваги. Оскільки L і T позитивні, нахил задається знаком $V_2 - V_1$. При випаровуванні рідин і сублімації твердих тіл об'єм речовини завжди зростає, тому, згідно (76.1), $dp/dT > 0$; отже, в цих процесах підвищення температури призводить до збільшення тиску, і навпаки. При плавленні більшості речовин об'єм, як правило, зростає, тобто $dp/dT > 0$; отже, збільшення тиску призводить до підвищення температури плавлення (суцільна КП на рис. 115). Для деяких же речовин (H_2O , Ge, чавун та ін.) об'єм рідкої фази менше об'єму твердої фази, тобто $dp/dT < 0$; отже, збільшення тиску супроводжується зниженням температури плавлення (штрихова лінія на рис. 115).

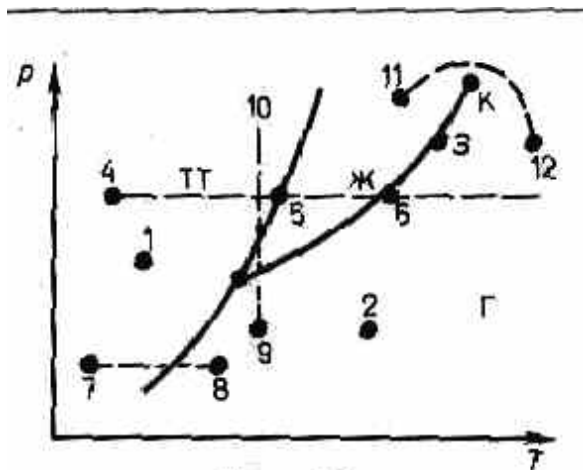


Рис. 116

Діаграма стану, що будується на основі експериментальних даних, дозволяє судити, в якому стані знаходиться дана речовина при певних p і T , а також які фазові переходи відбуватимуться при тому або іншому процесі. Наприклад, за умов, що відповідають точці 1 (рис. 116), речовина знаходиться в твердому стані, точці 2 - в газоподібному, а точці 3 - одночасно в рідкому і газоподібному станах. Припустимо, що речовина в твердому стані, що відповідає точці 4, піддається ізобарному нагріванню, зображеному на діаграмі стану горизонтальною штриховою прямою 4-5-6. З малюнка видно, що при температурі, що відповідає точці 5, речовина плавиться, при більш високій температурі, що відповідає точці 6, - починає перетворюватися на газ. Якщо ж речовина знаходиться в твердому стані, що відповідає точці 7, то при ізобарному нагріванні (штрихова пряма 7-8) кристал перетворюється на газ минувши рідку фазу. Якщо речовина знаходиться у стані, що відповідає точці 9, то при ізотермічному стисканні (штрихова пряма 9-10) воно пройде наступні три стани: газ - рідина - кристалічний стан.

На діаграмі станів (див. рис. 115 і 116) видно, що крива випаровування закінчується в критичній точці К. Тому можливий *безперервний* перехід речовини з рідкого стану в газоподібний і назад в обхід критичної точки, без перетину кривої випаровування (перехід 11-12 на рис. 116), тобто такий перехід, який не супроводжується фазовими перетвореннями. Це можливо завдяки тому, що відмінність між газом і рідиною є чисто кількісною (обидва ці стани, наприклад, є ізотропними). Перехід же з кристалічного стану (характеризується анізотропією) в рідкий або газоподібний може бути лише стрибкоподібним (в результаті фазового переходу), тому криві плавлення і сублімації не можуть обриватися, як це має місце для кривої випаровування в критичній точці. Крива плавлення йде в нескінченність, а крива сублімації йде в точку, де $p=0$ і $T=0$.

Контрольні питання

- - Чим відрізняються реальні гази від ідеальних? Який смисл поправок при виведенні рівняння Ван-дер-Ваальса?
- Чому перегріта рідина і пересичена пара є метастабільними станами? При адіабатичному розширенні газу у вакуум його внутрішня енергія не міняється. Як зміниться температура, якщо газ ідеальний? реальний?
- Які суть і причини ефекту Джоуля-Томсона? Коли його називають позитивним? негативним?
- Чому в усіх речовин поверхневий натяг зменшується з температурою? Що являють собою поверхнево-активні речовини? За якої умови рідина змочує тверде тіло? не змочує? Від чого залежить висота підняття змочуючої рідини в капілярі? Чим відрізняються монокристали від полікристалів? Як можна класифікувати кристали?
- Як отримати закон Дюлонга і Пті виходячи з класичної теорії теплоємності? Деяка кількість твердої речовини змішана з тією ж речовиною в рідкому стані. Чому при певному нагріві цієї суміші її температура не піднімається? Чим відрізняється фазовий перехід I роду від фазового переходу II роду?
- Що можна "вчитати" з діаграми стану, яка використовується для зображення фазових перетворень?

Задачі

10.1. Вуглекислий газ масою $m=1$ кг знаходиться при температурі 290 К в посудині ємністю 20 л. Визначити тиск газу, якщо: 1) газ реальний; 2) газ ідеальний. Пояснити різницю в результатах. Поправки a і b прийняти відповідно $0,365$ $0,365 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$ і $4,3\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. [1) 2,44 МПа; 2) 2,76 МПа]

10.2. Кисень, що містить кількість речовини $\nu = 2$ молі, займає об'єм $V_1 = 1$ л. Визначити зміну ΔT температури кисню, якщо він адіабатично розширяється у вакуум до об'єму $V_2=10$ л. Поправку a прийняти $0,136 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$. [- 11,8 К]

10.3. Показати, що ефект Джоуля-Томсона завжди негативний, якщо дроселюється газ, для якого силами притягання молекул можна знехтувати.

10.4. Вважаючи процес утворення мильної бульбашки ізотермічним, визначити роботу A , яку треба виконати, щоб збільшити її діаметр від $d_1=2$ см до $d_2=6$ см. Поверхневий натяг мильного розчину прийняти 40 мН/м. [0,8 мДж]

10.5. Повітряна бульбашка діаметром $d=0,02$ мм знаходиться на глибині $h=20$ см під поверхнею води. Визначити тиск повітря в цій бульбашці. Атмосферний тиск прийняти нормальним. Поверхневий натяг води $\sigma=73$ мН/м, а її густина $\rho=1$ г/см³ [118 кПа]

10.6. Вертикальний відкритий капіляр внутрішнім діаметром $d = 3$ мм опущений в посудину з ртуттю. Визначити радіус кривизни ртутного меніска в капілярі, якщо різниця рівнів ртуті в посудині і в капілярі $\Delta h = 3,7$ мм. Густина ртуті $\rho = 13,6$ г/см³, а поверхневий натяг $\sigma=0,5$ Н/м. [2 мм]

10.7. Для нагрівання металевої кульки масою 25 г від 10 до 30 °С витратили кількість теплоти, яка дорівнює 117 Дж. Визначити теплоємність кульки із закону Дюлонга і Пті та матеріал кульки. [$M \approx 107$ кг/моль; срібло]