

Конспект лекцій з молекулярної фізики
для студентів першого курсу фізико-технічного факультету
Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна

Молекулярною фізикою називається наука, яка вивчає фізичні властивості та агрегатні стани тіл у залежності від їхньої молекулярної будови, сил взаємодії між частинками, що утворюють ці тіла, і характеру теплового руху цих частинок.

Статистичний метод полягає у вивченні властивостей макроскопічних систем на основі аналізу, за допомогою методів математичної теорії імовірностей, закономірностей теплового руху величезного числа мікрочастинок, що утворюють ці системи.

Термодинамічний метод полягає у вивченні властивостей системи взаємодіючих тіл шляхом аналізу умов і кількісних співвідношень перетворень енергії, що відбуваються в системі.

Термодинамічний метод, на відміну від статистичного, не пов'язаний з будь-якими конкретними уявленнями про внутрішню будову тіл і характер руху утворюючих їх частинок. Термодинамічний метод оперує з макроскопічними характеристиками досліджуваних ним об'єктів, ґрунтуючись на декількох експериментально встановлених положеннях – законах термодинаміки, що мають дуже велику загальність.

Термодинамічною системою (ТДС) називається сукупність макроскопічних об'єктів (тіл і полів), які обмінюються енергією у формі роботи і у формі тепла один з одним та/або із зовнішнім середовищем.

ТДС називають **замкнутою** або **ізолюваною**, якщо вона не взаємодіє з зовнішніми тілами. ТДС може бути замкнутою в тепловому (механічному) відношенні, тобто вона може не обмінюватися теплом з (не виконувати роботу над) зовнішніми тілами.

Гомогенною називається ТДС, усередині якої немає поверхонь поділу, що відокремлюють одну від одної макроскопічні частини системи, що розрізняються за

своїми властивостями і складом.

Гетерогенною називається ТДС, усередині якої є поверхні поділу, що відокремлюють одну від одної макроскопічні частини системи, що розрізняються за своїми властивостями і складом.

Наприклад, гомогенні системи: суміш газів, рідкі і тверді розчини; гетерогенні системи: лід, що тане, волога пара, сплави і гірські породи.

ТДС називають *фізично однорідною*, якщо її склад і фізичні властивості є однаковими для всіх макроскопічних частин цієї системи. (Наприклад, газ поза силовим полем).

Рівноважний стан ТДС описують за допомогою термодинамічних параметрів (параметрів стану).

Стан ТДС називають стаціонарним, якщо значення термодинамічних параметрів не змінюється з часом. Незмінність у часі рівноважного стаціонарного стану не обумовлена протіканням жодного зовнішнього процесу.

Основні параметри стану: тиск P , абсолютна температура T , молярний об'єм V_m . Розрізняють внутрішні (густина, енергія) і зовнішні (об'єм, зовнішнє поле).

Тиск – фізична величина, яка дорівнює нормальній силі, що діє з боку газу на одиницю внутрішньої поверхні об'єму, до якого заключено газ:

$$P = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F_n}{\Delta S} = \frac{dF}{dS}.$$

$[P] = \text{Н/м}^2$ (мілліпеза) = 10 дн/см^2 ; $1 \text{ бар}_{\text{новий}} = 10^5 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,322 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ мм вод. ст.} = 9,8 \dots \text{Н/м}^2$; технічна атмосфера
 $1 \text{ ат} \equiv \text{кГ/см}^2 = 9,80665 \times 10^4 \text{ Н/м}^2$; фізична атмосфера $1 \text{ атм} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Н/м}^2 = 760 \text{ мм.рт.ст.}$

Прилади: барометр, манометр.

Голландський хімік і лікар Гельмонт (1577 – 1644), сучасник Галілея, відкрив, що частина повітря підтримує горіння, а частина - ні: «газ» - «хаос» - у древніх – сяючий простір.

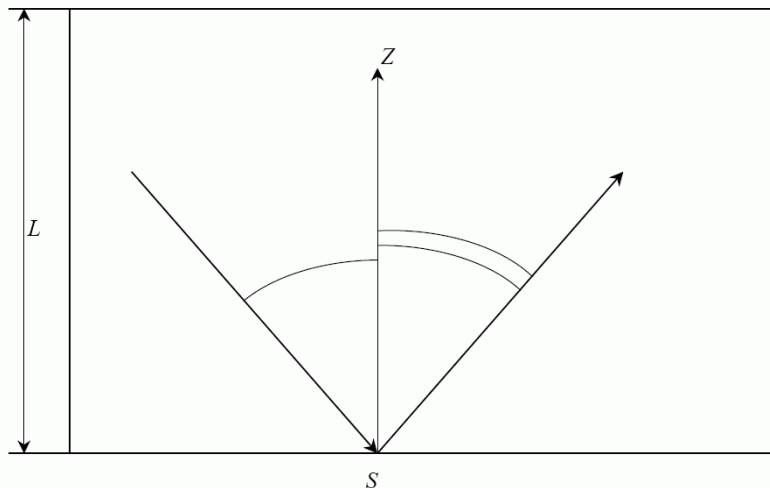
Ідеальним називається газ, у якому виконуються закони Шарля, Гей-Люссака,

Бойля–Маріотта; або, фізично, відсутні сили міжмолекулярної взаємодії, але зіткнення! дають хаотичність руху.

§ Тиск. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу.

Постановка задачі: $T_{газа} = T_{стінок}$,
тобто при відбитті від стінки молекула в середньому не втрачає і не здобуває кінетичну енергію.

Модель: молекули – малі кульки, їхня кількість є дуже великою: $N \gg 1$



$$P = (\text{за визначенням}) \frac{dF}{dS} = (\text{через однорідність}) \frac{F}{S} = (\text{за другим законом Ньютона}) \frac{1}{S}$$

$\frac{dp}{dt}$ $= (\Delta p_i$ – імпульс, що його передає стінці S одна i – а молекула газу в одному акті зіткнення з нею, ν_i – кількість зіткнень i –ї частинки зі стінкою S за одиницю часу,

$$\text{тобто частота зіткнень}) \frac{1}{S} \sum_i \Delta p_i \nu_i;$$

$\Delta p_i = 2m_i v_{zi}$ (бо дотичний імпульс в пружному зіткненні не змінюється, а нормальна складова імпульсу змінюється на протилежну; це припущення не є принциповим, у Сивухіна показано, як без нього можна обійтись); $\nu_i = v_{zi}/(2L)$ (немає зіткнень частинок між собою, але їхнє врахування не змінює картини)

$$P = \frac{1}{S} \sum_i 2 m_i v_{zi} \frac{v_{zi}}{2L} = \frac{N}{SL} \frac{2 \sum m_i v_{zi}^2}{2} ;$$

$$v_z^2 + v_x^2 + v_y^2 = v^2 \Rightarrow \langle v_z^2 \rangle + \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \Rightarrow \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3;$$

цей результат є наслідком хаотичності руху. Отже, $P = (2/3)n \bar{\epsilon}_{ik}$ - основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу, з якого дістаємо ще один фізичний

зміст тиску: тиск є мірою густини енергії ($[P]=\text{Дж}/\text{м}^3$).

Але згідно з рівнянням стану ідеального газу $P=nkT \Rightarrow \bar{\epsilon}_{ik} = 3 \frac{kT}{2} = i \frac{kT}{2}$.

Коефіцієнт Больцмана $k=1,38 \times 10^{-16} \text{ ерг}/\text{К} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж}/\text{К}$;

універсальна газова стала $R=8,31 \times 10^7 \text{ ерг}/(\text{К} \times \text{моль}) = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \times \text{моль})$;

число Авогадро $N_A=6,025 \times 10^{23} \text{ 1/моль}$, $R=kN_A$.

Больцман Людвіг (1844 - 1906) австрійський фізик-теоретик. Авогадро Амедео (1776-1856) італійський фізик і хімік (юрист за совітою, 1800 – почав учити фізику і математику, 1809 – професор у коледжі).

Закон Авогадро: за однакових P і T у рівних об'ємах різних ідеальних газів міститься однакова кількість молекул.

Закон Дальтона: $P=nkT=\frac{N}{V} kT=\frac{\sum_i N_i}{V} kT=\sum P_i$ – про тиск суміші, закон парціальних (на відміну від хімічного закону) тисків: тиск суміші дорівнює сумі тисків компонентів.

Дальтон Джон (1766 - 1844) англійський хімік і фізик, освіту здобув самостійно.

§ Температура

Температура характеризує ступінь нагрітості тіла. Температура є однаковою для всіх тіл, що утворюють ТДС в стані термодинамічної рівноваги.

$[T] = \text{градус}$;

Цельсій Андерс (1701 - 1744) шведський астроном і фізик.

Фаренгейт Даніель Габріель (1686 - 1736)

Цельсий	Фаренгейт	Кельвін (СИ)
$t_0=0^\circ\text{C}$	32°F	$273,15\text{ K}$
$t_k=100^\circ\text{C}$	212°F	$373,15\text{ K}$

фізик. Жив у Голландії, власник майстерні з виготовлення приладів, у його шкалі $t_k - t_0=180^\circ\text{F}$. Його термометри – перші практично придатні. t_k – температур а кипіння води за нормального тиску t_0 – температура затвердіння води за нормального тиску. Шкалу температур Фаренгейта використовують, зокрема, в США.

$32^\circ\text{F} \approx -17^\circ\text{C}$, де мерзне будь-яка солоня вода?

Кельвін – Вільям Томсон (1824 - 1907) англійський фізик, член Петербурзької АН. Його шкала пов'язана з **Абсолютним нулем**.

Абсолютна температура – міра середньої кінетичної енергії поступального руху молекул ідеального газу. (Не низькі температури). 2003 року вчені Масачусетського Технологічного Університету досягли рекордно низької температури 450 пК. Тобто той факт, що $T = 2/3 k \bar{E}_{кин.} > 0$ – не є законом природи, а є наслідком визначення T , заснованого ($T=0$ при $v_T=0$) на класичній механіці. У квантовій механіці при $T=0$ існують нульові коливання (напр., \bar{e} в атомах).

Середня швидкість хаотичного руху молекул (теплова швидкість):

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_T = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ерг}}{32 \cdot 1,66} \frac{300 \text{ град}}{10^{-24} \text{ г}}} = 4,8 \times 10^4 \text{ см/сек}$$

$$\neq \bar{v} = \frac{\sum v_i}{N} \neq \langle |v| \rangle.$$

1 А.О.М. = $1,66 \times 10^{-24}$ г. (поясни таблицю Менделєєва). 1 А.О.М. $\times N_A = 1$ г/моль.

Менделєєв Дмитро Іванович (1834 - 1907) – російський учений. Хімія, фізика, метрологія (закон - 1869). Народився в Тобольську.

Прилади: термометр [газовий (за тиском), рідинний, опору, напівпровідникові (за опором)], термопара, спектрометричні прилади - пірометри (за інтенсивністю випромінювання).

Теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії по ступенях вільності (в окремому випадку доведена Максвеллом і Больцманом).

Максвелл Джеймс Клерк (1831 - 1879) – англійський фізик.

Число ступенів вільності – число незалежних координат, якими однозначно визначається положення всіх точок системи. Приклади.

У стані теплової рівноваги на кожну ступінь вільності однієї молекули ідеального газу припадає в середньому одна й та сама кінетична енергія – $0,5 kT$:

$$\bar{E}_{полн} = 0,5 kT \times i_0; i_0 = i_{пост.} + i_{оберт.} + i_{колив.}$$

$$\bar{E}_{полн \text{ атом.}} = 0,5 kT(3+3+2C_s^2). \text{ (якщо немає симетрії, тобто всі атоми є різними)}$$

§ Вступ до термодинаміки.

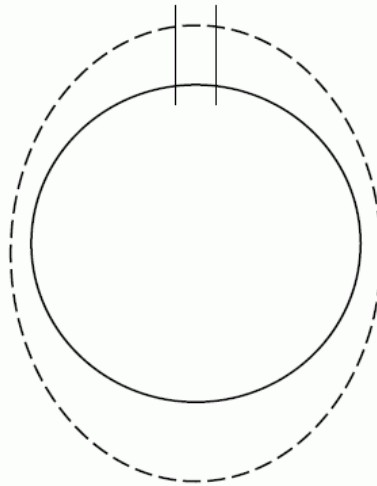
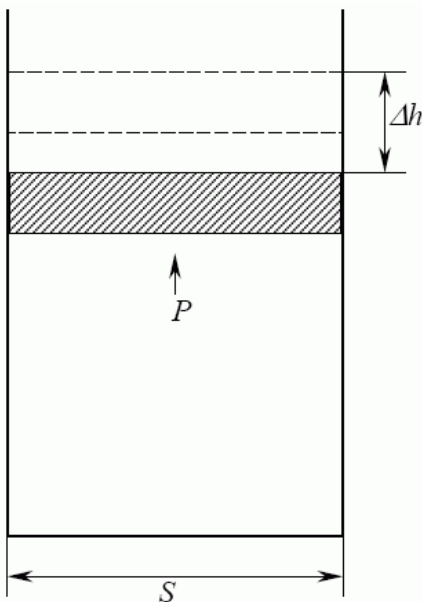
Умови термодинамічної рівноваги (ТДР) системи залежать від характеру ізоляції системи. Зокрема:

- умови хімічної рівноваги: у рівноважній гетерогенній системі хімічні потенціали будь-якого компонента повинні бути однаковими для усіх фаз, у яких цей компонент перебуває,
- умови теплової рівноваги: T у всіх частинах рівноважної системи має бути однаковою,
- умови механічної рівноваги: тиск у всіх частинах рівноважної системи має бути однаковим, $\partial P / \partial x = 0$.

Рівняння стану. Досвід показує, що в стані ТДР існує рівняння стану $f(P, V, T) = 0$ не тільки для ідеальних, але і для реальних газів, для будь-яких фізично однорідних і ізотропних тіл.

Квазірівноважні процеси – ідеалізовані процеси, що складаються зі станів рівноваги, які безупинно слідують один за одним. В таких процесах для миттєвого опису стану системи потрібно стільки ж параметрів, скільки і для стану ТДР. В турбулентних процесах потрібна нескінченна кількість параметрів. Наприклад: $V = \text{const}$, Шарля (шухляда); $P = \text{const}$, Гей-Люссак (поршень); $T = \text{const}$, Бойль-Мариотт (термостат).

Робота – не є функцією стану (над! зовнішніми тілами).



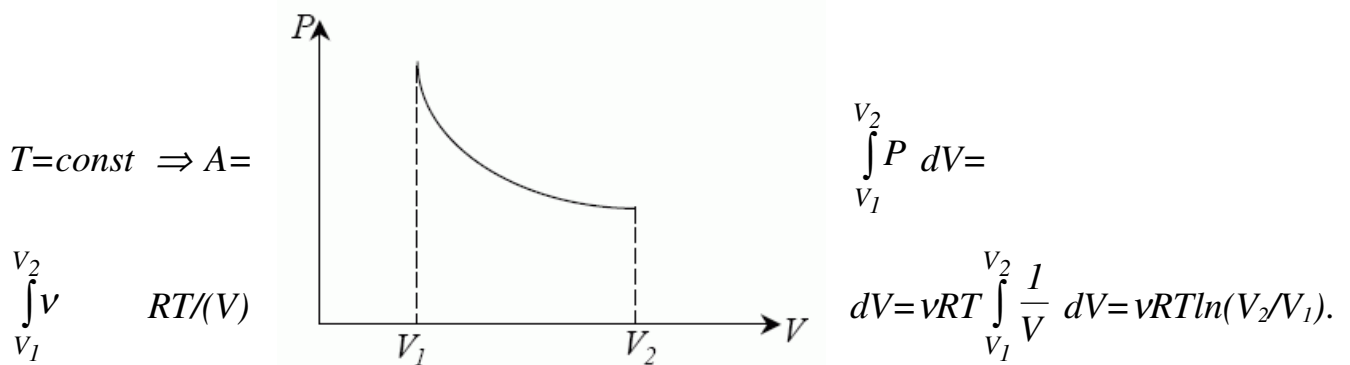
Робота $\delta A = F dh = (F/S)(S dh) = PdV;$

1 $\text{Кал} = 4,1868 \text{ Дж}$

1. $V = \text{const} \Rightarrow A = 0,$

2. $P = \text{const} \Rightarrow A =$

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1),$$



Внутрішня енергія $U = \sum_i 0.5 m_i v_i^2 + \sum_i \sum_j U_{ij}^{(pot)}$

+ енергія взаємодії атомів або іонів у молекулах

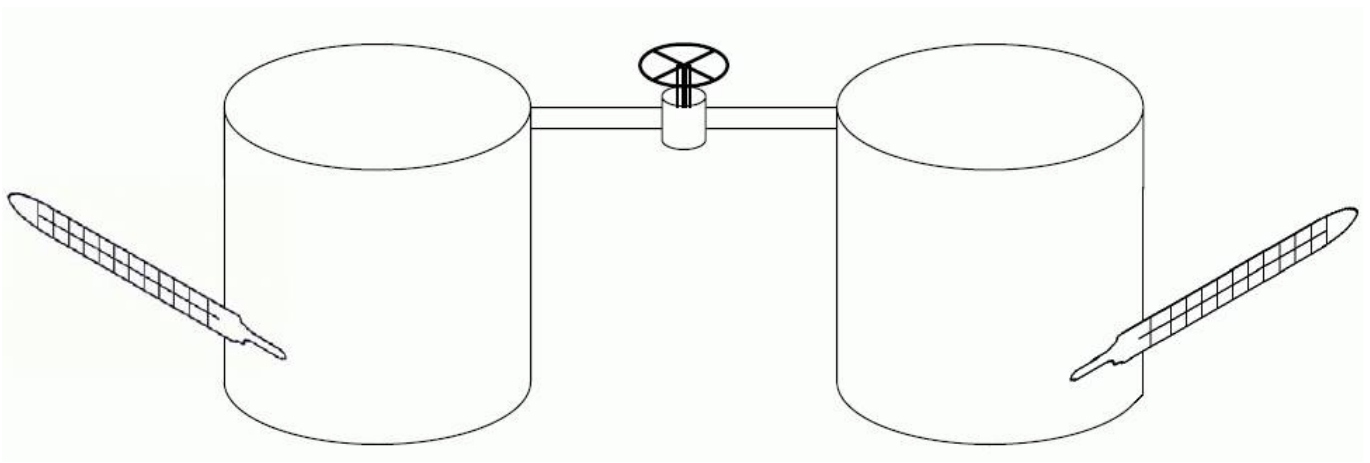
+ енергія взаємодії електронних оболонок

- функція стану $\oint dU = 0$ (U є визначеною з точністю до константи)

- гомогенної системи – адитивна величина

- одного моля одноатомного ідеального газу – $U = N_A 3/2 kT = 3/2 RT$.

- відволікаємося від макроскопічних рухів системи і від впливів на неї зовнішніх силових полів



- повна енергія системи складається з: 1). кінетичної енергії руху її макрочастин;

2). потенційної енергії системи в полі зовнішніх сил;

3). внутрішньої енергії

- енергія взаємодії макросистем - поверхнева, нею нехтують.

Внутрішня енергія ідеального газу в термодинамічному підході.

$U = U(V, T)$ – кончне рівняння стану, але з досліду Гей-Люссака і Джоуля маємо

$$U=U(T).$$

З досвіду відомо, що коли $T=100\div 1000\text{ K}$, то $C_v=Const \Rightarrow U=C_vT$.

Теплообмін – процес обміну внутрішніми енергіями тіл, що торкаються одне одного і що не супроводжується виконанням макроскопічної роботи.

Теплом, що його отримало тіло у такому процесі, називається енергія, передана тілу навколишнім середовищем внаслідок теплообміну. Теплота не є функцією стану. Фізичною причиною теплообміну є мікроскопічна робота.

Перший закон термодинаміки. $\delta Q = \delta A + dU$. Тут δQ – кількість теплоти, переданої термодинамічній системі в елементарному процесі, δA – робота, яку виконала термодинамічна система над зовнішніми тілами, dU – зміна внутрішньої енергії ТДС в цьому елементарному процесі.

§ Внутрішня енергія і теплоємність ідеального газу

Теплоємністю ТДС називається кількість теплоти, яку необхідно надати ТДС, аби нагріти її на один Градус. $C = \delta Q / dT$ – є функцією процесу. Розрізняють теплоємність молярну (одного молю речовини, позначають великою літерою) і питому (одиниці маси речовини, позначають малою літерою), за сталого об'єму C_v і сталого тиску C_p .

Питома $c_{води} = 4,2\text{ кДж}/(\text{К кг})$

Закон Майєра: $C_p - C_v = R$.

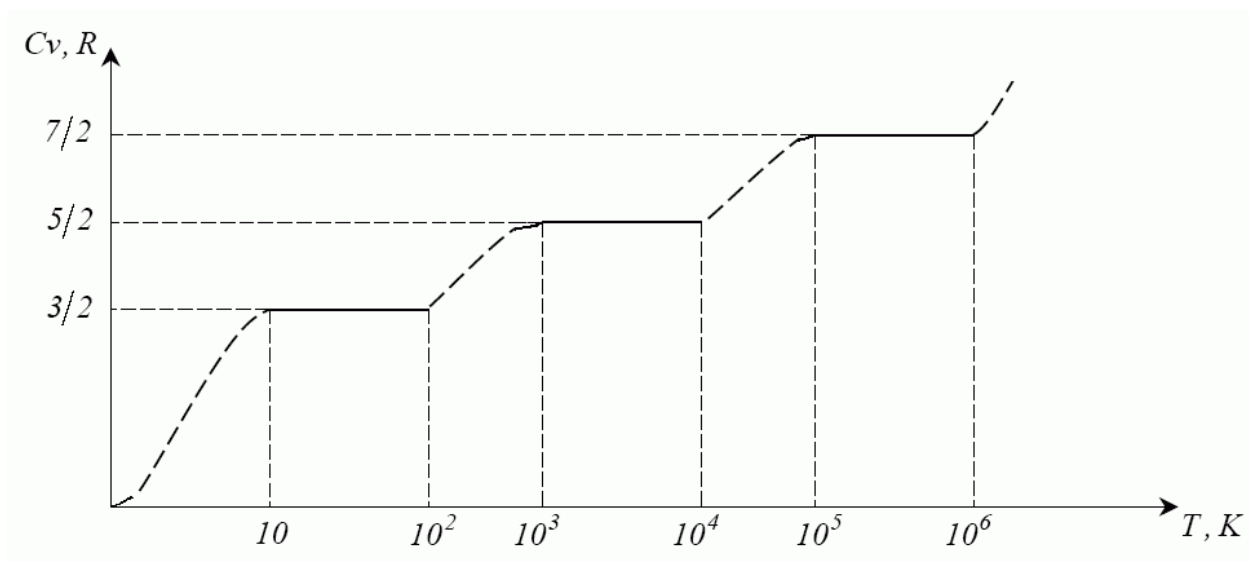
$$\nu C_p = \delta Q / dT_p = (dU + PdV) / dT_p = \nu i R / 2 + P(\nu R / P) = \nu i R / 2 + \nu R = \nu C_v + \nu R$$

$$\partial V / \partial T_p = d / dT_p = d(\nu RT / P) / dT_p = \nu R / P$$

§ Експериментальна залежність теплоємності газу від T

$$T_{оберт} = \frac{h^2}{4\pi^2 kI}, \text{ наприклад для } N_2 \text{ } T_{оберт} < T_{зрідж}; \text{ } T_{кол} = \frac{h\nu}{k} \text{ . [Дущенко, Кучерук]:}$$

Газ	H_2	D_2	N_2	O_2	HCl	HJ
$T_{оберт}, K$	85,4	43,0	2,85	2,07	15,1	9,0
$T_{кол}$	6100		3340	2240	4140	3200



Схематичне зображення експериментальної залежності молярної теплоємності двоатомного газу від температури. Підтверджує теорему про рівномірний розподіл енергії по ступенях вільності.

Тема 1. Основні положення молекулярно – кінетичної теорії.

§ Вступ до статистичної фізики

Математична імовірність. Яка імовірність w позначеній частинці перебувати у

виділеній частині ΔV об'єму газу V : $w = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t}{\tau} = \frac{\Delta V}{V}$. $\Delta V = V \Rightarrow w = 1$, тут t – час,

протягом якого частинка перебувала в ΔV , τ – час, протягом якого проводили спостереження. Такої границі ($\tau \rightarrow \infty$) немає, якщо змінюються зовнішні умови, наприклад, газу розширюється (тоді $w = 0$).

Імовірність числовому значенню модуля швидкості v даної частинки лежати в інтервалі $[v_1; v_1 + dv]$

$$dw = \frac{dN}{N} \sim dv,$$

N – загальна кількість молекул газу; dN – кількість молекул, чий модулі швидкості лежать між v_1 і $v_1 + dv$.

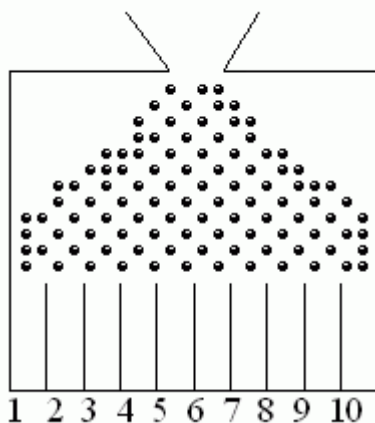
Середнє значення. Якщо x набуває дискретних значень, тоді

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + x_3 N_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N} = \frac{N_1}{N} x_1 + \frac{N_2}{N} x_3 + \dots = w_1 x_1 + w_2 x_2 + w_3 x_3 + \dots$$

Якщо x приймає безперервний ряд значень, тоді

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x dw, \quad dw - \text{імовірність того, що } x \text{ належить інтервалу } [x; x+dx].$$

$$\text{Середнє квадратичне: } x_{\text{кв}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle}, \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 dw, \quad \langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2$$



Статистичний закон розподілу. Не можна передбачати швидкість обраної частинки в якийсь момент часу, але можна сказати, яка кількість частинок мають швидкість в інтервалі $[v; v+dv]$, - його задає певний статистичний закон.

Дошка Гальтона. Не можна передбачити, куди упаде

дробинка, - це випадкове явище.

Багато дробинок розсипаються по комітках майже однаково в різних дослідах. Пронумеруємо дробинки. У різних дослідах дробинка з даним номером падає (випадково) до різних коміток, але до кожної комітки в різних дослідах падає повторювана (за законом) кількість дробинок.

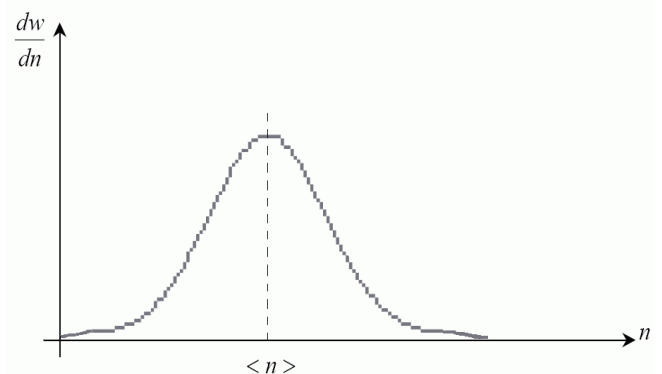
Кинемо 1 дробинку до дошки Гальтона N разів (N - кількість дробинок у попередньому досліді), і порахуємо, скільки разів вона потрапляє до кожної комітки – результат збігається (закономірно) з попередніми дослідями.

Чим вузьчі є комітки, тим більш гладкою є крива. Границею є крива Гауса:

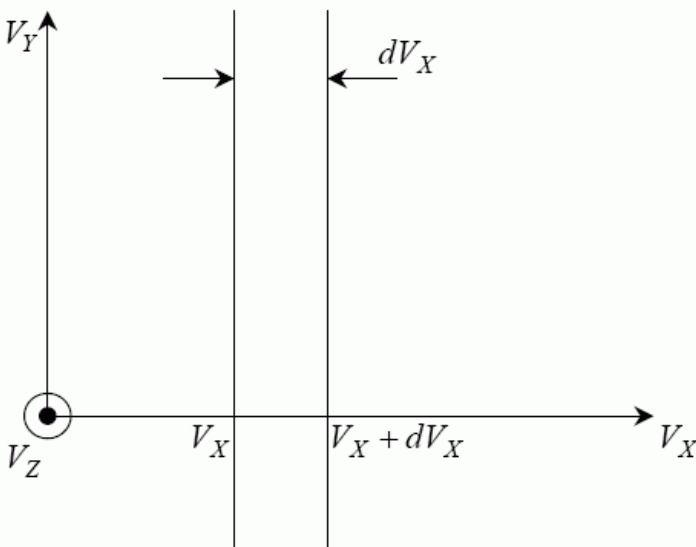
$$\frac{dw_n}{dn} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle(n-\bar{n})^2\rangle}} \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\langle(n-\bar{n})^2\rangle}\right)$$

вона є симетричною відносно середнього значення \bar{n} , вона описує розподіл

помилки вимірювань, розподіл компонентів швидкості молекул газу, що перебуває в стані теплової рівноваги (але не модуля швидкості). dw_n – імовірність величині n лежати в інтервалі від n до $n+dn$.



Внаслідок зіткнень однієї з однією і зі стінками судини молекули ідеального газу рухаються хаотично, але з рівномірним розподілом по напрямках руху, але зі стаціонарним розподілом модуля швидкості молекул за певним статистичним законом.



Зокрема, формулою Гауса задається імовірність молекул ідеального газу мати компоненту швидкості в інтервалі $[v_x, v_x+dv_x]$

$$dw_x = \frac{dN_x}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle v_x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\langle v_x^2 \rangle}\right)$$

$$dv_x = \phi(v_x) dv_x$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{2}{m} \frac{1}{2} kT; \langle v_x \rangle = 0; \int dw_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1. \text{ Коли } T \text{ є більшою і } m \text{ є меншою, тоді}$$

дзвін ширшає і нижчає.

Імовірність молекулі мати швидкість у фазовому об'ємі $dv_x dv_y dv_z$ на кінці вектора (v_x, v_y, v_z)

$$dw_v = dw_x dw_y dw_z = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z = [m/(2\pi kT)]^{3/2} \exp[-mv^2/(2kT)] dv_x dv_y dv_z$$

Множник перед фазовим об'ємом залежить лише від модуля швидкості! Імовірність молекулі мати швидкість всередині сферичного шару $[v; v+dv]$ (мати певний модуль швидкості)

$$dw_{|v|} = \sum dw_v = [m/(2\pi kT)]^{3/2} \exp[-mv^2/(2kT)] \sum dv_x dv_y dv_z =$$

$$[m/(2\pi kT)]^{3/2}$$

$$\exp[-mv^2/(2kT)] 4\pi v^2 dv =$$

$$f(v) dv$$

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1, f(0) = 0,$$

$f(+\infty) = 0$, є максимум, відповідний модуль швидкості називають найімовірнішою швидкістю:

$$v_{im}^2 = (2kT/m). \quad \text{Для}$$

розрахунків зручним є такий запис $dw_{|v|}$:

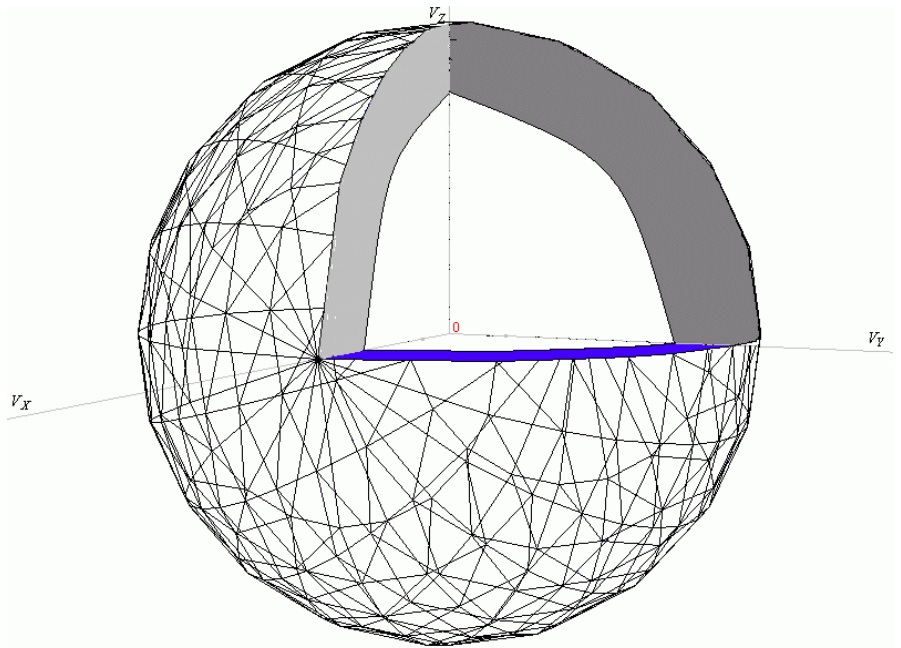
$$dw_{|v|} = f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_{im}^2} \exp\left(-\frac{v^2}{v_{im}^2}\right) \frac{dv}{v_{im}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 \exp(-x^2) dx, \quad x = v/v_{im}.$$

$f(v)$ є асиметричною, ліворуч від v_{im} вона є крутішою, ніж праворуч.

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv.$$

$$\text{Середній модуль швидкості } v_{сер} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = (8k/\pi m)^{1/2}$$

$$v_{im} : v_{сер} : v_T \approx 1 : 1.1 : 1.2$$



Інтеграли Ейлера: $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 0.5(\pi/\alpha)^{1/2}$; $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2n} dx =$

$$0.5(2n-1)!!(2\alpha)^{-n}(\pi/\alpha)^{1/2}; \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2n+1} dx = 0.5n! \alpha^{-(n+1)}.$$

Імовірність випадково обраній молекулі ідеального газу, який перебуває в стані термодинамічної рівноваги, мати кінетичну енергію в інтервалі $[\varepsilon; \varepsilon+d\varepsilon]$

$$\frac{dN}{N} = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp(-\varepsilon/kT) d\varepsilon = n(\varepsilon) d\varepsilon$$

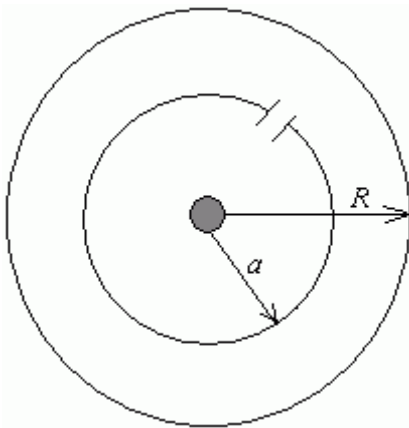
$$\varepsilon_{im} = 0.5 kT; \langle \varepsilon \rangle = 1.5 kT;$$

$$f'(\varepsilon) \sim \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \sqrt{\varepsilon} \frac{-1}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = 0 \Rightarrow \varepsilon_{\text{сеп}} = \frac{kT}{2};$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{mv^2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{mv^2}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\left(\frac{mv^2}{2}\right) =$$

$$\int_0^{\infty} \frac{m}{2} v^2 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \frac{m}{2} \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} kT$$

Досліди Штерна 1920 р. з вимірювання теплових швидкостей. Штерн Отто (1888-1969) німецький фізик - експериментатор. У 1933-45 р.р. – професор Технологічного інституту Карнегі в Пітсбурзі, з 1946 р. у Берклі (США), 1943 р. – Нобелівська премія.



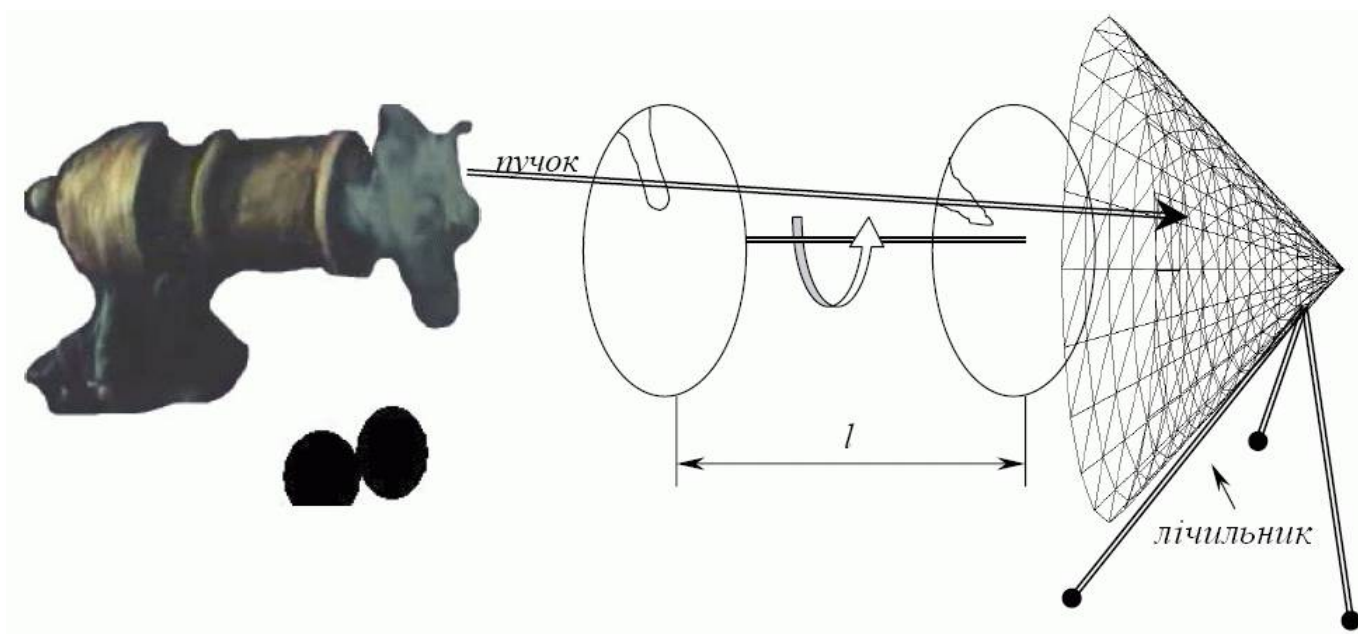
Платинова нитка, покрита сріблом. Струм. Прилад відкачано, щоб не було зіткнень. Якщо прилад обертати, слід зміщується на $\Delta S = \omega R \Delta t$, але $\Delta t = (R-a)/v$; $a \ll R$;
 $\Rightarrow v = \omega R^2 / \Delta S$

Профіль розмитого за рахунок розкиду швидкостей сліду підтвердив правильність оцінки середньої швидкості атомів, але характер розподілу цей дослід міг

дати дуже приблизно.

Дослід Ламмерта 1929 р.

Радіальні щілини зміщені на кут φ . Скінченна ширина щілин визначає розкид швидкостей виділюваних молекул. Час прольоту між дисками $t_l = l/v$ дорівнює часу



$t_2 = \varphi/\omega$ повороту дисків на кут $\varphi \Rightarrow v = \omega l/\varphi$. Змінюючи ω чи φ , з пучка виділяють молекули з різними v .

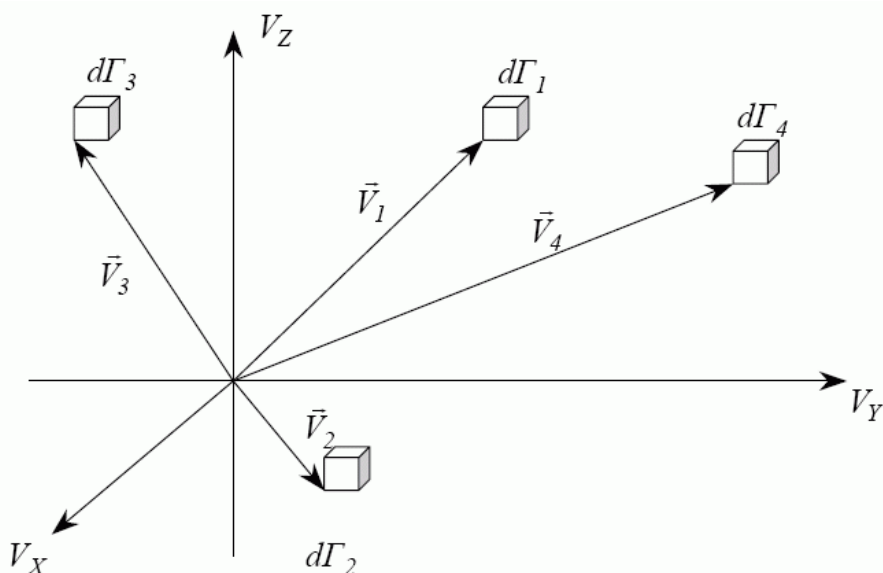
Результат узгоджується з Максвелом. Розподіл у пучку, що вийшов через отвір у судині, відрізняється від розподілу в замкнутій судині. До вакууму пучок надходить з отвору в судині, яку перед кожним пострілом приводять до певного стану, в такому пучку молекули розподілені не зовсім за Максвелом.

§ Теоретичне виведення функції розподілу Максвела.

Принцип детальної рівноваги

Знайдемо $n(v)$, таку, що $dN/N = dw = n(v)dv_x dv_y dv_z$.

Газ перебуває у стані ТДР \Rightarrow зіткнення не призводять до зміни макроскопічних



параметрів ансамблю молекул. Розглядаємо пружні зіткнення частинок:

$$m_{v_1} + m_{v_2} = m_{v_3} + m_{v_4};$$

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{mv_3^2}{2} + \frac{mv_4^2}{2};$$

$$d\Gamma \equiv dv_x dv_y dv_z.$$

Кількість прямих переходів, коли молекули із швидкостями v_1 і v_2 внаслідок зіткнення набувають швидкостей v_3 і v_4 ,

$$dN_{nm} = W_{1,2 \rightarrow 3,4}$$

$$[n(v_1) d\Gamma_1][n(v_2) d\Gamma_2] d\Gamma_3 d\Gamma_4$$

Кількість зворотних переходів $dN_{3n} = W_{3,4 \rightarrow 1,2} [n(v_3) d\Gamma_3][n(v_4) d\Gamma_4] d\Gamma_1 d\Gamma_2$.

$W_{1,2 \rightarrow 3,4}$ – імовірність прямих переходів = $W_{3,4 \rightarrow 1,2}$ – наслідок однорідності і ізотропності порожнього простору і часу, наприклад, закони Ньютона є

інваріантними відносно заміни $t \rightarrow -t$: $\frac{d^2 r}{dt^2} = \sum F$. Якщо $W_{1,2 \rightarrow 3,4} \neq W_{3,4 \rightarrow 1,2}$, то згодом

порушиться розподіл молекул в фазовому просторі.

$dN_{nm} = dN_{3n} \Rightarrow n(v_1) n(v_2) = n(v_3) n(v_4)$. Врахування законів збереження вимагає n

$(v) = A \exp(-av^2 + (\beta v))$ – щоб при перемножуванні $n(v)$ їхні аргументи додавалися.

$$n(v) = n(-v) \Rightarrow n(v) = n(v^2) \text{ і } \beta = 0; a > 0;$$

$$\int_0^\infty f(v) dv = \int_0^\infty A 4\pi v^2 \exp[-av^2] dv = 1; \text{ - умова нормування,}$$

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m = \int_0^\infty A 4\pi v^4 \exp[-av^2] dv; \text{ - з визначення температури,}$$

$$4\pi A \sqrt{\frac{\pi}{a}} / [2(2a)^{1/2}] = 1; \text{ або } \frac{\pi A}{a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = 1, \text{ тут } a = m/(2kT)$$

$$\frac{2\pi A 3}{(2a)^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = 3kT/m; \quad \text{тут } A = \sqrt{\frac{a^3}{\pi^3}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Застосуємо функцію розподілу Максвела для розв'язання задач.

Частота зіткнень молекул з 1 см² стінки.

Нехай n – концентрація частинок. Усі частинки, що рухаються до стінки представляємо як серію пучків, кожний зі своєю швидкістю руху в напрямку стінки $[v_{xi}; v_{xi} + dv_x]$, їхня концентрація $n_i = dN_i/V$, (V – об'єм судини). \forall пучка $dv_i = 1 \text{ см}^2$

$$v_{xi} dN_i / V \Rightarrow$$

$$v = \int d v = \int_0^\infty v_x \frac{dN(v_x)}{V} = \int_0^\infty v_x \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x = n \sqrt{\frac{8kT}{16\pi m}} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

§ Рівняння стану ідеального газу

$$dP = 2m v_{xi} dv_i; P = \int_0^\infty 2m v_x^2 n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x = nkT;$$

Пирогов (1885 р.) довів, що максвелівський розподіл є справедливим лише для необмеженого об'єму. У судині v_{\max} визначається її розмірами.

§ T_0 – температура виродження газу

Розподіл Максвела відповідає класичному розгляду. Принцип невизначеності Гайзенберга: “В квантовій механіці відсутнє поняття траєкторії частинок”.

Гайзенберг (Werner Heisenberg) Вернер Карл (1901 - 1976) - німецький фізик – теоретик, один із творців квантової механіки. Закінчив Мюнхенський (1923) і Геттингенський (1924) університети. У 1941 – 45 – директор Інституту фізики Кайзера Вільгельма і професор Берлінського університету. 1932 р. – Нобелівська премія за розробку (разом із Е.Шредінгером у 1925-26 роках) матричної механіки – першого варіанта квантової механіки.

$$xp_x \gg h, yp_y \gg h, zp_z \gg h = 6,625 \times 10^{-27} \text{ ерг сек.} = 6,625 \times 10^{-34} \text{ Дж сек.}$$

$Vp^3 \gg h^3$; V – об'єм, що його займає одна частинка; p – деякий характерний імпульс. $[h/p] = [\lambda]$, $\lambda = h/p$ – довжина хвилі Де – Бройля, $n = 1/V$; $n\lambda^3 \ll 1$; $v_T = \sqrt{3kT/m} \Rightarrow T \gg T_0 = h^2 n^{2/3} / (3km)$

Де Бройль Луї (1892р.) – французький фізик-теоретик, один із творців квантової механіки. Нобелівська премія у 1929 р. за відкриття хвильової природи e^- .

Приклад 1. H_2 : $m \sim 10^{-24}$ г; число Лошмідта $n = 10^{19}$ см⁻³; $h \sim 10^{-27}$, $k \sim 10^{-16}$ ерг/ К; $T_0 \sim 10^{-2}$ К, отже водень раніш затвердіє, ніж стане квантовим газом.

Приклад 2. e^- у металах: $m \sim 10^{-27}$ г; $n \sim 10^{24}$ см⁻³; $T_0 \sim 10^5$ К. Отже, газ e^- завжди є квантовим газом, аж до плавлення металу.

§ Поняття про розподіл квантових часток за енергіями

Статистиці Фермі-Дірака підкоряються ферміони: e^- , p , n – їм властивий напівцілий спін. Статистиці Бозе-Енштейна – бозони: фотони, π - і k - мезони – частинки з цілим спіном.

У статистиці Больцмана частинки (хоча і тотожні) принципово розрізняються.

Статистика Фермі-Дірака передбачає: у кожному квантовому стані може перебувати не більше однієї частинки.

Статистика Бозе-Енштейна: у кожному квантовому стані може перебувати будь-яка кількість частинок.

Дві тотожні частинки так розподіляються по трьох квантових станах в різних статистиках.

Больцмана	Бозе-Енштейна	Фермі-Дірака																																																						
<div>9.</div> <table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td></td></tr> <tr><td>B</td><td>A</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>A</td><td>B</td></tr> <tr><td></td><td>B</td><td>A</td></tr> <tr><td>A</td><td></td><td>B</td></tr> <tr><td>B</td><td></td><td>A</td></tr> <tr><td>AB</td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td>AB</td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td>AB</td></tr> </table>	A	B		B	A			A	B		B	A	A		B	B		A	AB				AB				AB	<div>6.</div> <table border="1"> <tr><td>•</td><td>•</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>•</td><td>•</td></tr> <tr><td>•</td><td></td><td>•</td></tr> <tr><td>••</td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td>••</td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td>••</td></tr> </table>	•	•			•	•	•		•	••				••				••	<div>3.</div> <table border="1"> <tr><td>•</td><td>•</td><td></td></tr> <tr><td></td><td>•</td><td>•</td></tr> <tr><td>•</td><td></td><td>•</td></tr> </table>	•	•			•	•	•		•
A	B																																																							
B	A																																																							
	A	B																																																						
	B	A																																																						
A		B																																																						
B		A																																																						
AB																																																								
	AB																																																							
		AB																																																						
•	•																																																							
	•	•																																																						
•		•																																																						
••																																																								
	••																																																							
		••																																																						
•	•																																																							
	•	•																																																						
•		•																																																						

Бозе Шатьєндранат (1894 - 1974) - індійський фізик, варто відрізнити від першого індійського вченого – натураліста Бозе Джагадіс Чандра (1858 - 1937)

Дірак Поль Андрієн Моріс (1902 –) англійський фізик – теоретик, припустив існування e^+ . 1933р. – Нобелівська премія за створення квантової механіки.

Фермі Енріко (1901 - 1954) – італійський фізик. Народився в Римі. Учився в Борна (1923) і Еренфеста (1924). У 1938 р. емігрував до США. Статистику

ферміонів розробив незалежно від Дірака. 1938 р. – Нобелівська премія за відкриття штучної радіоактивності.

Ейнштейн Альберт – (1879 14.03. - 1955) – видатний фізик – теоретик. Народився в Ульмі (ФРН). 14 років – до Швейцарії. 1914 – 1933 – професор Берлінського університету, директор Інституту фізики. З 1933 р. – у США. 1921 р. - Нобелівська премія за квантову теорію світла.

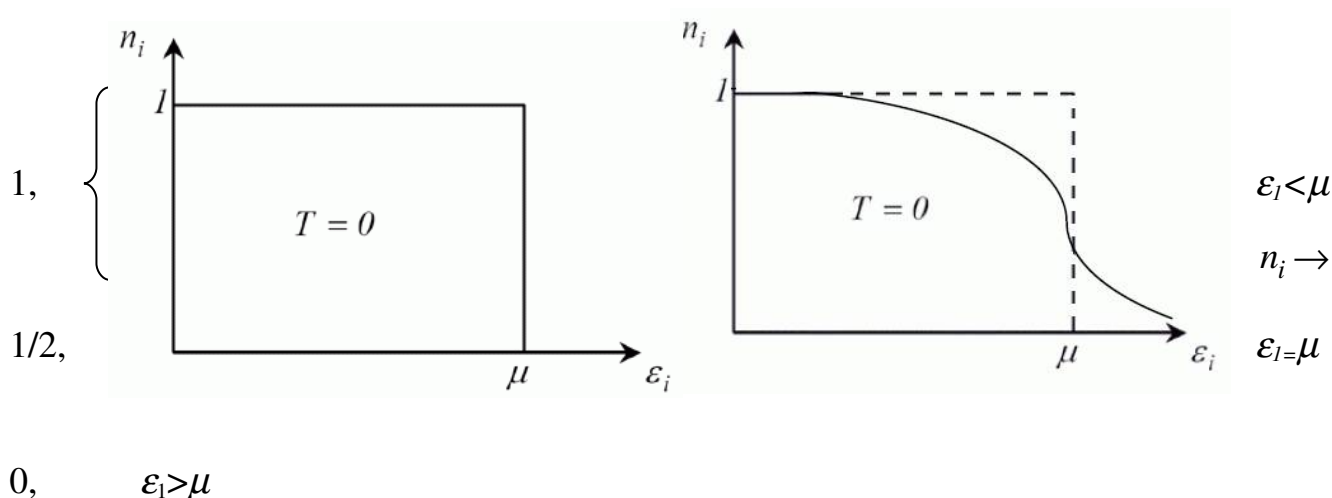
Середня кількість частинок \bar{n}_i , що припадає на один квантовий стан, - число заповнення

$$\bar{n}_i = 1 / (\exp \frac{\epsilon_i - \mu}{kT} \pm 1);$$

“+” - Фермі-Дірака; “-” - Бозе-Ейнштейна, μ - хімічний потенціал газу.

$\bar{n}_i \geq 0 \Rightarrow$ для бозе – газів $\mu \leq 0$. ($\epsilon_i \geq \mu$; $\epsilon_l = 0$) $\epsilon_i - \mu = kT \ln(1 + 1/\bar{n}_i)$; $\mu(T=0)=0$ - Бозе-Ейнштейнівська конденсація.

Фермі - газ з $\mu > 0$



§ Розподіл Больцмана молекул ідеального газу

в зовнішньому силовому полі

z - напрямок силових ліній. S – площа перерізу. 1-й закон Ньютона:

$$P(z)S - P(z+dz)S + mna_z S dz = 0; P(z+dz) - P(z) = mna_z dz = nF_1 dz = -nd\epsilon_p;$$

$d\epsilon_p = -F_1 dz$ – зміна потенціальної енергії однієї молекули в потенціальному полі a_z .

$$P(z+dz) - P(z) = dP.$$

$P=nkT$; $dP=kTdn$; $kTdn=-nd\varepsilon_p$; $-kTd\ln(n)=d\varepsilon_p$; $n(z)=n_0\exp[-\varepsilon_p(z)/(kT)]$; - розподіл

Больцмана.

- T однакова, інакше були би потоки тепла, і стан газу не був би рівноважним.

- Поле a_z – стаціонарне і потенційне, інакше знайдеться замкнутий контур, по якому інтеграл від правої частини $+kTd\ln n=ma_z dz$, буде не нуль, а від лівої частини – завжди нуль. Потенційність поля – це необхідна, але не достатня, умова рівноваги газу.

- Наведене виведення – гідростатичне. Воно є застосовним, якщо довжина вільного пробігу є малою в порівнянні з dz , щоб можна було говорити про тиск зовнішнього середовища на виділений об'єм Sdz .

Барометрична формула. Стосовно однорідного поля тяжіння розподіл Больцмана дає

$$P=P_0\exp[-\mu gz/(RT)]$$

Зі зниженням T кількість частинок на висотах, що відрізняються від нуля, зменшується, звертаючись в нуль при

$T=0$. При високих температурах n повільно зменшується з висотою. Дві тенденції створюють розподіл Больцмана:

1) притягання до Землі, 2) тепловий рух.

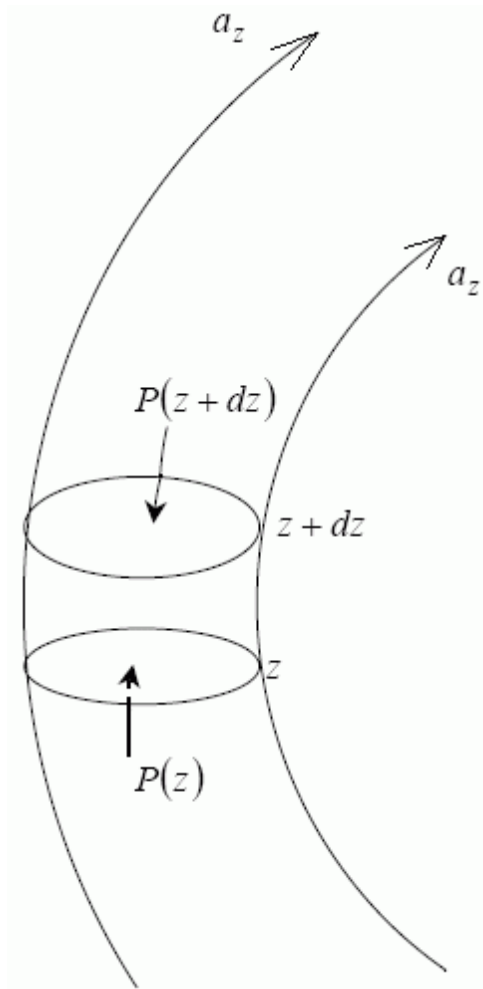
Недолік гідростатичного виведення барометричної формули: здається, P визначається для суміші газів барометричною формулою, де μ - середня молярна маса суміші, але за Дальтоном $P=k(n_1+n_2+\dots)T \Rightarrow$ при піднятті відносна концентрація легких газів повинна зростати, чого в дійсності немає, але і порівняння не є правомірним, адже в житті є вітри.

Парадокс: молекули летять вгору – сповільнюються \Rightarrow угорі середня швидкість нижча, ніж унизу. Максвел пояснив. При русі вгору повільні молекули вибувають з пучка.

Дослід Перрена (1909 р.). Як написано у Храмова, Перрен порахував саме N_A .

Перрен - французький фізик. Жан Батист (1870-1942) фізик-хімік. Нобелівська премія (1926).

Знаючи масу однієї частинки $m_1 \Rightarrow$ міряючи $n(z)$ можна обчислити k , а потім і $N_A=R/k$. Але m_1 теж важко визначити. Замінімо їх макромолекулами великими, щоб їх можна було зважити. А рідина повинна мати густину трохи нижче густини частинок, щоб працювала сила Архімеда, і



частинки ані плавали на поверхні, ані лежали на дні.

$\varepsilon_p = (m - m_p)gz$; m – маса частинки, m_p – маса витиснутої рідини.

$$n = n_0 \exp[-(m - m_p)gz/kT]; \quad n_1 = n(z_1); \quad n_2 = n(z_2) \Rightarrow \frac{(m - m_p)(z_2 - z_1)g}{T \ln(n_1/n_2)}.$$

Перрен розтирав гумігут, відбирав частинки за розміром на центрифугі.

Гумігут – згущений рослинний сік, одержуваний при підсіканні кори деяких дерев сімейства клюзієвих (Південна Азія). Застосовують для виготовлення лаків і жовтої акварельної фарби.

Розмір частинок не вимірювався прямо \Rightarrow складали частинки в довгий ланцюжок, тому що для однієї частинки є сильним вплив дифракції (через її малі розміри). У мікроскопа має бути малою глибина фокусу.

§ Виведення розподілу Максвела за Ахієзером О.І.

(роблять після виведення барометричної формули)

Розглядають пучок частинок зі швидкістю $[v_z, v_z + dv_z]$, які летять у момент t в елементарному об'ємі одиничної площі перерізу на висоті $[z, z + dz]$. Кількість таких частинок у пучку, $n(z)dz\varphi(v_z)dv_z$ ($n(z)\varphi(v_z)dv_z$ – кількість молекул в одиничному об'ємі зі швидкістю $[v_z, v_z + dv_z]$. $\varphi(v_z)$ визначає частку частинок з різними v_z).

Через якийсь час пучок виявиться на висоті z' зі швидкістю $[v'_z, v'_z + dv'_z]$, але кількість частинок у пучку не зміниться (тут нехтують зіткненнями, але коли зіткнення врахувати, то виявиться, що внаслідок зіткнень одні частинки вибувають з пучка, а інші внаслідок зіткнень і принципу детальної рівноваги до пучка надходять):

$$n(z)\varphi(v_z)dzdv_z = n(z')\varphi(v'_z)dz'dv'_z.$$

Застосуємо кілька математичних фокусів:

а) за законом збереження енергії: $0.5mv_z^2 + mgz = 0.5mv_z'^2 + mgz'$ – продиференціюємо за v_z (при незмінних z і z' , тобто перебираємо пучки за незмінних висот):

$$v_z dv_z = v'_z dv'_z \quad (a)$$

б) частинки залишили початковий об'єм dz за час dz/v_z , за цей же час інші частинки їм звільнили місце на висоті z' : $dz/v_z = dz'/v'_z$ (б)

Перемножуючи (а) \times (б): $dzdv_z = dz'dv'_z \Rightarrow \exp[-\frac{mgz}{kT}] \varphi(v_z) = \exp[-\frac{mgz'}{kT}] \varphi(v'_z)$; чи

$$\varphi(v_z')/\varphi(v_z)=\exp\left[-\frac{mg(z-z')}{kT}\right]=\exp\frac{m(v_z^2-v_z'^2)}{2kT}$$
 застосували закон збереження енергії;

$$\text{тобто } \varphi(v_z')\exp\frac{mv_z'^2}{2kT}=\varphi(v_z)\exp\frac{mv_z^2}{2kT}=\text{const, тобто } \varphi(v_z)=\text{const}\exp\left[-\frac{mv_z^2}{2kT}\right].$$

До результату g не входить, і узагалі воно грало допоміжну роль. Константу можна визначити з умови нормування $\int \varphi(v_z)dv_z=1$.

§ Закон Максвелла – Больцмана

Кількість молекул, компоненти швидкості яких лежать у межах $[v_x, v_x+dv_x]$, $[v_y, v_y+dv_y]$, $[v_z, v_z+dv_z]$, а координати – $[x, x+dx]$, $[y, y+dy]$, $[z, z+dz]$, дорівнює

$$dN_{\vec{v},r}=A\exp[-(\varepsilon_p+mv^2/2)/(kT)]dv_xdv_ydv_zdxdydz, A=n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Якщо повна енергія частинки набуває дискретних значень, то розподіл Больцмана набуває вигляду

$$N_i=Ae^{-E_i/(kT)}$$

де N_i – число частинок, що знаходяться в стані з енергією E_i . $\sum N_i=N \Rightarrow A=\frac{N}{\sum e^{-E_i/(kT)}}$; N – повна кількість частинок у розглянутій системі.

§ Канонічний розподіл Гіббса

Розділимо велику ізольовану макро систему на однакові малі макро підсистеми, які слабо взаємодіють між собою. Завдяки цій взаємодії підсистеми можуть обмінюватися енергією і знаходитися в різних квантових станах з енергіями E_i . Рівноважний стан підсистеми не залежить від того, яким середовищем її оточено, а залежить тільки від температури цього середовища. Тоді формула Больцмана дає імовірність того, що система за термодинамічної рівноваги перебуває в i – му квантовому стані. Формула Больцмана, що її розуміють в такому сенсі, називається канонічним розподілом Гіббса.

Гіббс Джозайя Уїллард (1839-1903) - американський фізик-теоретик. Основні роботи в області хімічної термодинаміки і статистичної механіки.

Планк Макс Карл Ернст Людвіг (1858-1947) - німецький фізик-теоретик. Нобелівська премія 1918 р. за закон розподілу енергії в спектрі абсолютно чорного тіла.

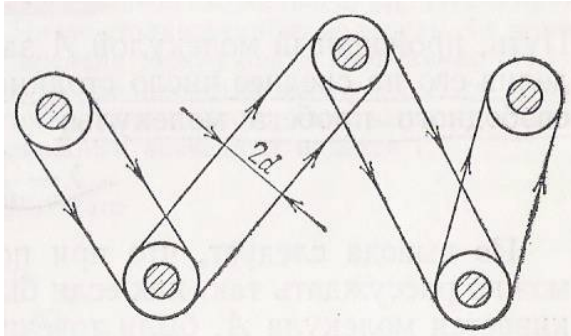
Тема 2. Вступ до

фізичної кінетики

(явища перенесення)

Чому швидкість розповсюдження запаху $\ll v_T$?

Частота зіткнень молекули.



$$z \sim n \sigma \bar{v} \sim \frac{P}{kT} \sigma(T) (kT)^{1/2}. \quad \sigma - \text{площа перерізу}; \quad \sigma = \pi d^2; \quad \text{при зіткненні } |r_{1,2}| = d \sim 10^8$$

Задачу можна змінити: пучок налітає на мішень з ефективним перерізом $\sigma = z/(n \bar{v})$. Інтенсивність пучка $J = n \bar{v}$ - кількість частинок, які проходять через одиничну площадку, перпендикулярну пучку, за одиницю часу. $\sigma = z/J$ - частка середньої кількості частинок, що вибули з пучка в одиницю часу внаслідок зіткнень, до інтенсивності самого пучка.

В принципі, $\sigma = \sigma(\bar{v})$. Ми припускаємо, що немає іонізації, поглинання нейтронів атомами, поділу ядер, хімічних і термоядерних реакцій. $d\sigma/dT < 0$, але ця залежність стає істотною при не занадто низьких T . У вакуумній техніці використовується наступна приблизна формула для ефективного діаметра молекули:

$$d = d_0(1 + C/T),$$

де C - стала Сазерленда. Наприклад, для повітря за температури 293 К стала дорівнює $C = 112$ К.

В подальшому ми всюди нехтуємо цією залежністю: $\sigma \approx \text{const.}$

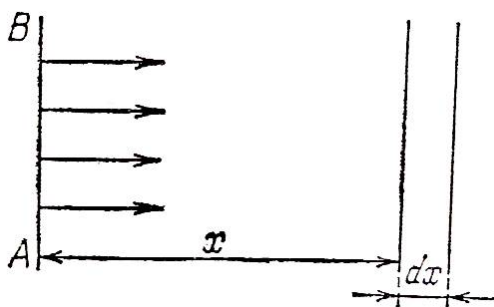
$$\lambda \gg d; \text{ наприклад, для } O_2 \rightarrow \lambda \sim 10^{10} \text{ 1/сек.}$$

Час вільного пробігу $\tau \sim 1/n\sigma\bar{v}$.

Довжина вільного пробігу $\lambda = \tau \bar{v} \sim 1/n\sigma$.

§ Розподіл молекул по довжинах вільного пробігу

Пучок з інтенсивністю $J = n_e v_e$ налітає на газ.



За τ одиничну площадку x перетинає $N(x) = n_e(x)$

$v_e \tau S$ частинок пучка, а одиничну площадку $(x+dx)$,

відповідно, $N(x+dx) = n_e(x+dx) v_e \tau S$ частинок пучка.

У зазначеному об'ємі знаходиться $n S dx$ частинок

газу, на них розсіюються $n S dx \times \sigma J \tau$ частинок пучка.

$$N(x) - N(x+dx) = n S dx \sigma J \tau = -dN/dx \times dx;$$

$$dN/dx = n S \sigma J \tau = -dJ/dx \times S \tau;$$

$$dJ/J = -n \sigma dx = -dx/\lambda \quad \Rightarrow \quad J = J_0 e^{-x/\lambda};$$

Через розсіювання інтенсивність пучка зменшується експоненціально, отже λ^{-1} - це коефіцієнт розсіювання, dx/λ - імовірність розсіювання на шляху dx , а $1/\lambda$ - імовірність розсіювання на шляху одиничної довжини.

Якщо n_0 - кількість частинок пучка, що пройшов одиничну площадку $x=0$, то відстань x

пройдуть без зіткнень $n_e = n_0 \exp(-x/\lambda)$ частинок.

У шарі $(x, x+dx)$ зіштовхнуться $|dn_b| = (1/\lambda)n_0 \exp(-x/\lambda)dx$ частинок пучка \Rightarrow (середня довжина вільного пробігу) середній шлях, що його проходять частинки без зіткнень

$$\bar{x} = \frac{\int x |dN|}{\int |dN|} = (1/N_0) \int x dN = (1/\lambda) \int_0^\infty x e^{-x/\lambda} dx = \lambda$$

Тобто, наша теорія є самоузгодженою.

Дослід Борна

Макс Борн (1882 - 1970) німецький фізик - теоретик. У 1933 р. емігрував до Англії. З 1954 р. жив у ФРН. Один із творців квантової механіки. Нобелівський лауреат 1954 р.

Малюнок:

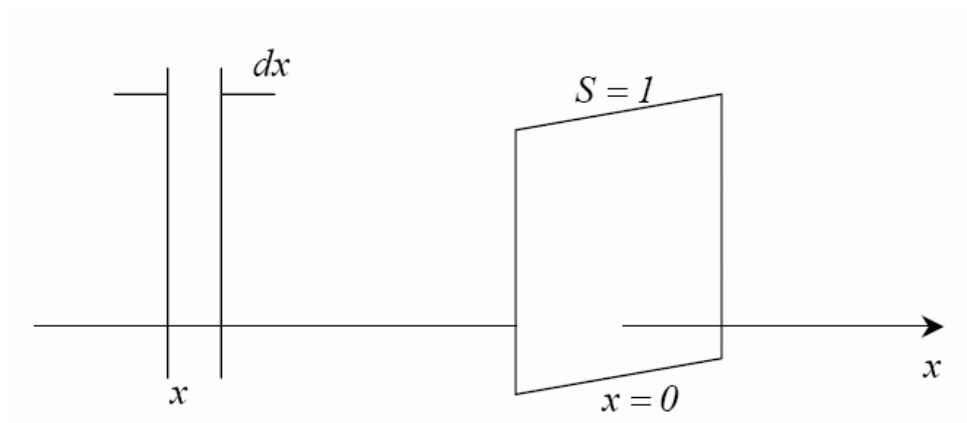
Срібло розсіювалося повітрям

$$N_1/N_2 = e^{-\frac{x_2 - x_1}{\lambda}} \Rightarrow \lambda = \frac{x_2 - x_1}{\ln \frac{N_1}{N_2}}$$

За результатами вимірювань дістав, що $\lambda \sim 1/P$; як і видно з теорії. Тобто кількісно теорія і експеримент в нього не співпали. Але якісно експеримент підтвердив правильність теорії. Частку N_1/N_2 – визначав з порівняння **скляних** квадрантів (метод фотометрії).

§ Дифузія. Взаємна дифузія. Самодифузія

Молекулярно–кінетична коефіцієнта дифузії ідеального газу. Для кількісної характеристики дифузії введемо **густину дифузійного потоку** (j) – **кількість** молекул **розглянутого** типу, **що проходять** при **дифузії** через **одиничну** площадку, **перпендикулярну** до **градієнта концентрації**, за **одиницю** часу.



$$n_{1,2} = n_{1,2}(x);$$

$$n_1 + n_2 = n = \text{Const}$$

Поділяємо в кожній

точці всі

частинки на

6 потоків,

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

$$\Gamma_1 = \Gamma_{1+} - \Gamma_{1-}; \Gamma_{1+} = 1/6 \int_{-\infty}^0 \bar{v} n_1(x) e^{-x/\lambda} S dx - 1/6 \bar{v} S \int_{-\infty}^0 [n_1(0) + \frac{dn_1}{dx} \times$$

$$\times (x-x''^0)+\dots] e^{\frac{x}{\lambda}} dx = 1/6 \bar{v} S \times [n_I(0) \lambda dn_I/dx)^2 (-1)] =$$

$$\left| \int_{-\infty}^0 z e^z dz = \int z d e^z = z e^z - \int e^z dz = z e^z - e^z \right|_{-\infty}^0 = 1$$

$$= 1/6 \bar{v} S \lambda (n_I(0) - \lambda dn_I/dx)$$

$$\Gamma_{I-} = 1/6 \int_{-\infty}^0 \bar{v} n_I(x) e^{-\frac{x}{\lambda}} S dx - 1/6 \bar{v} S \int_{-\infty}^0 [n_I(0) + \frac{dn}{dx} \times x \times e^{-x/\lambda} dx =$$

$$1/6 \int_{-\infty}^0 \bar{v} n_I e^{\frac{x}{\lambda}} S dx - 1/6 \bar{v} S \int_{-\infty}^0 [n_I(0)(-\lambda) \times (-1) + \frac{dn_I}{dx} \lambda^2] = 1/6 \bar{v} S \lambda [n_I(0) \lambda dn_I/dx];$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = |x = -y| = \int_0^{\infty} (+y) e^{y/\lambda} dy = - \int_{-\infty}^0 y e^{y/\lambda} dy = 1$$

$$\Gamma_I = -1/3 \bar{v} S \lambda^2 dn/dx$$

В об'ємі $S dx$ поблизу x міститься $n_I(x) S dx$ частинок, але в потоці $J = 1/6 n \bar{v} S$ є частка частинок, які зіткнулись востаннє на певній відстані від перерізу x , їх кількість $dN = (1/\lambda) N_0 \exp(-x/\lambda) dx$,

$$\Gamma_{I+} = 1/6 \bar{v} S dn = 1/6 \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\lambda} n_I(x) e^{x/\lambda} dx = 1/6 \bar{v} (n_I(0) - \lambda dn_I/dx);$$

$$\Gamma_{I-} = 1/6 \bar{v} (n_I(0) + \lambda dn_I/dx); \quad \Gamma_I = -1/3 \bar{v} \lambda dn_I/dx = -D n dc_I/dx;$$

$$D = (1/3) \bar{v} \lambda; \quad c_I = n_I/n;$$

Для **обраного** сорту газу $j = j_{\rightarrow} j_{\leftarrow}$:

$$j_{\rightarrow} = (1/6) n(x - \lambda) v_T.$$

Нагадаємо, **що** інтенсивність пучка $I = n v$. У **формулі** для j_{\rightarrow} коефіцієнт $(1/6)$ від тривимірності простору, тобто лише одна з шести частинок рухається у потрібному напрямку. Аргумент **концентрації** визначається з того, **що** частинки в **середньому** зіткнулись на відстані λ від контуру x . Аналогічно, $j_{\leftarrow} = (1/6) n(x + \lambda) v_T$. Вважаємо, **що** концентрація **слабко** змінюється на відстанях порядку **довжини** вільного пробігу, **тобто що** газ не є надто розрідженим, тоді

$$n(x + \lambda) \approx n(x) + \frac{dn}{dx} \lambda + 0.5 \frac{d^2 n}{dx^2} \lambda^2 + \dots$$

Аналогічно,

$$n(x-\lambda) \approx n(x) + \frac{dn}{dx}(-\lambda) + 0.5 \frac{d^2n}{dx^2}(-\lambda)^2 + \dots$$

Отже

$$n(x+\lambda) - n(x-\lambda) \approx 2 \frac{dn}{dx} \lambda \Rightarrow j = (1/6) v (-2\lambda) \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx}.$$

n може мінятися вздовж x , наприклад, у силовому полі. $c_1 = n_1/n$ – відносна концентрація.

$$D = \lambda v_T / 3 - \text{коефіцієнт дифузії, } D \sim \sqrt{T} \quad k/(\sigma P) \sim T^{3/2}/P, \quad [D] = \text{м}^2/\text{сек}$$

$\Gamma_1 \propto dc_1/dx$ – закон **Фіка** (відкрив експериментально).

$$\lambda = \lambda(x), \text{ але ми відкинули малі доданки.}$$

Наведений метод виведення закону Фіка є гарним лише для випадку $c_1 \ll 1$, або газів з однаковими перерізами. Інакше теорія є громіздкою і не узгоджується з експериментом.

$$\Gamma_1 = N_1/(St), \text{ але якщо } n_1 = n_1(x, t), \text{ то } (1/S)(dN_1/dt) = -D \frac{dn_1}{dx}(x, t)/dx.$$

§ Зв'язок коефіцієнта дифузії з рухливістю частинки

В зовнішньому стаціонарному потенційному полі на хаотичний рух молекул накладається регулярний рух у напрямку сили F зі швидкістю $u = BF$ (якщо F не занадто велика). B – рухливість частинки (наприклад, e^- в електроліті).

$$\text{У стаціонарному стані } n = n_0 \exp(-\varepsilon_p/(kT)) = n_0 \exp(xF/(kT)); \text{ вісь } x \uparrow \uparrow F \Rightarrow \varepsilon_p = -Fx;$$

$$\text{Дифузійний потік } \Gamma_\partial = -D \frac{dn}{dx} S dt.$$

$$\text{“Силовий” потік } \Gamma_F = B F n S dt.$$

$$\text{у рівновазі } \Gamma_\partial + \Gamma_F = 0.$$

$$-D \frac{dn}{dx} + BF n = 0 = -Dn/k + BF n \Rightarrow D = kTB - \text{співвідношення носить ім'я Ейнштейна.}$$

§ Термодифузія

$$T_2 m_1 r_1 \text{ однорідна суміш газів } r_2 m_2 T_1$$

$$T_2 > T_1$$

$$m_2 > m_1; \text{ але якщо } m_2 \cong m_1, \text{ а } r_2 > r_1$$

1917 р. Чепмен і Енског розробили теорію термодифузії, але ця теорія є дуже складною і громіздкою. Напрямок **термодифузійного** потоку залежить від характеру взаємодії між молекулами. Якщо сила відштовхування $F \sim 1/r^v$, то напрямок

термодифузійного потоку міняє знак при переході через $v=5$.

$$G_1 = \left(-nD_{12} \frac{dc_1}{dx} + n \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dx} \right) dSdt$$

D_T – коефіцієнт **термодифузії**, $k=D_T/D_{12}$ – **термодифузійна** частка.

У стаціонарному стані в закритій трубці $G_1=G_2=0$.

$C_1(T)-C_1(T_0)=k_T \ln(T/T_0)$ – поділ речовини, k_T звичайно залежить від складу, а від T – ні, чи майже ні.

Поділовий стовпчик – для поділу **ізотопів**. $h=5 \div 10$ м, $d \leq 10$ мм. **T** дроту $10^3 - 2 \times 10^3$ °C.

§ Нестационарна дифузія

Малюнок:

Суміш двох газів, ΔS – переріз трубки, l – довжина, за час dt по трубці пройшло

$$dN = -D(\Delta n/l) \Delta S dt \text{ частинок сорту } A.$$

$\Delta n = n_2 - n_1 > 0$; n_2 – концентрація частинок сорту A в 2 – й судині; n_1 – концентрація частинок сорту A в 1 – й судині. За час dt $n_1(t) \rightarrow n_1(t+dt) = n_1(t) + D(\Delta n/l) \Delta S dt / V_1$, а $n_2(t) \rightarrow n_2(t+dt) = n_2(t) - D(\Delta n/l) \Delta S dt / V_2$.

Різниця концентрацій

$$\Delta n(t) \rightarrow \Delta n(t+dt) = n_2(t) - D(\Delta n/l)(\Delta S/V_2)dt - n_1(t) - D(\Delta n/l)(\Delta S/V_1)dt = \Delta n(t+dt);$$

$$\Delta n(t+dt) - n(t) = -D(\Delta n/l) \Delta S dt (V_1 + V_2) / (V_1 V_2) = d\Delta n / dt \times dt; \quad 1/V_0 = (V_1 + V_2) / (V_1 V_2)$$

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau), \quad \tau = V_0 l / D \Delta S \text{ – час релаксації нестационарної дифузії.}$$

§ Другий закон Фіка

Задача про зміну концентрації з часом при $T = \text{const}$ і за відсутності зовнішніх сил.

$$dN(x_1) = -D \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x_1} \Delta S dt; \text{ - проходить через стінку } x_1$$

$$dN(x_1+dx) = - \left(D \frac{dn}{dx} \right)_{x_1+dx} \Delta S dt \text{ – частинок сорту } A \text{ проходить через стінку } (x_1+dx)$$

$$dN(x_1+dx)-dN(x_2)=-dVdn=-\Delta S dt d/dx \left(D \frac{dn}{dx} \right) dx$$

$$dV=\Delta S dx \Rightarrow 1/n_0) dn/dt=(1/n_0)d/dx \left(n_0 \frac{D}{n_0} \frac{dn}{dx} \right); n_0 - \text{концентрація суміші}$$

Якщо $n_0 D$ – не залежить від x

$$dc/dt=D \frac{d^2 c}{dx^2} - 2\text{-й закон Фіка: } c=n/n_0$$

$n(x)$ – увігнута $\Rightarrow dc/dt > 0$, якщо $n(x)$ – опукла $\Rightarrow dc/dt < 0$.

§ Теплопровідність газів

(Молекулярно – кінетична теорія коефіцієнта теплопровідності ідеального газу)

Коли порушено теплову рівновагу, передача теплової енергії може відбуватись за рахунок теплопровідності, конвекції, випромінювання. Тут і далі йдеться про теплопровідність.

Розглянемо одновимірну задачу. В трубці міститься ідеальний газ, який нерівномірно нагріто. Трубку адіабатично ізолювано. З ліва праворуч пролетіло за час $dt [1/6n\bar{v} Sdt]$ частинок, вони перенесли енергію:

Малюнок:

$$Q_+=1/6n\bar{v} Sdt \times 0.5ikT(x_1-\lambda),$$

з права ліворуч за час dt перенесено тепло $Q_-=1/6n\bar{v} Sdt \times 0.5ikT(x_1+\lambda);$

$$Q=Q_+-Q_-=1/6n\bar{v} Sdt \times 0.5ik[T(x_1)+\frac{dT}{dx}(-\lambda)-T(x_1)-\frac{dT}{dx}\lambda]=-1/3n\bar{v} Sdt \times 0.5ik\lambda \frac{dT}{dx} =$$

$$-\kappa \frac{dT}{dx} Sdt;$$

$$Q \propto \frac{dT}{dx} - \text{закон Фур'є.}$$

Фур'є Жан Батист **Жозеф** (1768.21.03. - 1830) – французький математик і фізик.

Коефіцієнт теплопровідності $\kappa=(1/3)n\bar{v} 0.5ik\lambda$. Надамо йому іншого вигляду, який частіше застосовується.

$E = n0.5ikT$ – внутрішня енергія одиниці об'єму;

$c_v \rho = dE/dT = n0.5ik$; c_v – питома теплоємність;

$$\kappa = 1/3 \bar{v} c_v \rho \lambda \propto T^{1/2} \sigma^{-1}.$$

$Q = -\kappa(dT/dx)dSdt$ – кількість теплоти. Коли цей вираз дещо тотожно перетворити, дістаємо вираз, який є відомим для кількості Q електричного заряду, який проноситься за час dt через дріт довжиною Δx із перерізом ΔS із питомою електропровідністю γ

$$-Q/dt = \frac{\Delta T}{\frac{1}{\kappa} \frac{\Delta x}{\Delta S}}; R = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta l}{\Delta S} - \text{опір в електриці}; R = \frac{1}{\kappa} \frac{\Delta x}{\Delta S} - \text{тепловий опір}.$$

Q/t – тепловий потік;

$Q/(St)$ – питомий тепловий потік, поверхнева густина теплового потоку.

$$[Q/t] = \text{дж/сек} = \text{Вт}; [Q/(St)] = \text{Вт/м}^2.$$

Коефіцієнт **температуропровідності** середовища

Розглянемо задачу про зміну кількості тепла Q , що міститься в одиниці об'єму, за одиницю часу.

Малюнок

В об'єм Sdx за час dt втікає кількість тепла $q(x_1)Sdt$, витікає $q(x_1+dx)Sdt$, а Q

змінюється на величину $dT c_v \rho S dx = [q(x) - q(x_1+dx)]Sdt = \frac{dq}{dx} S dx dt \Rightarrow$

$$c_v \rho \partial T / \partial t = -\partial q / \partial x; \text{ але } q = -\kappa \partial T / \partial x, \Rightarrow c_v \rho \partial T / \partial t = \partial / \partial x [\kappa \partial T / \partial x];$$

якщо $d\kappa/dx = 0$, то рівняння теплопровідності $\partial T / \partial t = \chi \partial^2 T / \partial x^2$;

$\chi = \kappa / (c_v \rho)$ - коефіцієнт **температуропровідності**.

$$\chi = 1/3 \bar{v} \lambda = 1/3 \bar{v} / n \delta \sim \frac{T^{3/2}}{P \delta}; [\chi] = \text{м}^2/\text{с}.$$

За фізичним змістом, коефіцієнт температуропроводності – це швидкість зміни температури в тій точці середовища, в якій залежність $T(x)$ є такою,

що $\partial^2 T / \partial x^2 = 1$.

Якщо зовнішніми джерелами в одиниці об'єму середовища за 1 сек виділяється кількість тепла $q_0 \Rightarrow$

$$c_v \rho \partial T / \partial t = -\partial j / \partial x + q_0.$$

Характерні задачі фізичної кінетики і методика їхнього розв'язання

Знайти стаціонарний розподіл $T(r)$ між двома концентричними сферами з R_1 і T_1 і R_2, T_2 .

Для $R_1 < r < R_2$ виділимо елементарний об'єм $R_1 \leq r_1 < r < r_1 + dr \leq R_2$

Малюнок:

У цей об'єм надходить кількість тепла $q(r_1)4\pi r_1^2 dt$, а витікає $q(r_1 + dr)4\pi(r_1 + dr)^2 dt$ тепла, при цьому кількість тепла у виділеному об'ємі змінюється на

$$dQ = c_v \rho 4\pi r^2 dr dT = -4\pi dt dr d/dr(r^2 q) \Rightarrow$$

$$\text{Рівняння балансу тепла } c_v \rho \partial T / \partial t = -(1/r^2) \partial / \partial r (r^2 q) + q_0;$$

У нас $q_0 = 0$, $q = -\kappa \partial T / \partial r$; $\kappa = \kappa(R_1)(T/T_1)^{1/2}$ - в ідеального газу. Врахуємо також неперервність потоку (але не густини потоку тепла). Оскільки розглядається стаціонарний розподіл температури $\Rightarrow \partial T / \partial t = 0$;

$$\partial / \partial r (r^2 \kappa \partial T / \partial r) = 0; \quad r^2 \kappa(R_1) T^{1/2} / (T_1^{1/2}) \partial T / \partial r = \text{const};$$

$$A dr / r^2 = T^{1/2} \partial T = 2/3 dT^{3/2} = -A d(1/r);$$

$$2/3 T^{3/2} = -A/r + B;$$

$$2/3 T^{3/2}_1 = -A/R_1 + B; \quad (2/3)(T_2^{3/2} - T_1^{3/2}) = -A(1/R_2 - 1/R_1)$$

$$2/3 T^{3/2}_2 = -A/R_2 + B; \quad A = (2/3)(T_2^{3/2} - T_1^{3/2}) R_2 R_1 / (R_2 - R_1);$$

$$B = (2/3) T^{3/2}_1 + A/R_1 = (2/3) T^{3/2}_1 + (2/3)(T_2^{3/2} R_2 / (R_2 - R_1)) - (2/3) T^{3/2}_1 R_2 / (R_2 - R_1) =$$
$$|1 - R_2 / (R_2 - R_1)| = -R_1 / (R_2 - R_1)|$$

$$= (2/3) T_2^{3/2} R_2 / (R_2 - R_1) - (2/3) T_1^{3/2} R_1 / (R_2 - R_1);$$

$$T^{3/2} = -(1/r)(T_2^{3/2} - T_1^{3/2}) R_2 R_1 / (R_2 - R_1) + 1/(R_2 - R_1)(T_2^{3/2} R_2 - T_1^{3/2} R_1).$$

§ В'язкість

Покажемо дослід. Сутність в'язкості (паралельні платформи з вантажниками).

Рідини, в яких сила в'язкого тертя описується формулою , називають ньютоновими. Не в усіх рідинах сила в'язкого тертя описується так. **Неньютонівські** рідини (в них в'язкість залежить від v) це структуровані дисперсні системи (суспензії, емульсії), розчини полімерів, скла в інтервалі розм'якшення, рідини з просторовою структурою [**Физический Энциклопедический Словарь**, т.3 с.451]; дисперсні системи (глини, фарби, змащення) [**ФЭС**, т.4.с.435].

Таблиця:

	Дифузія	Теплопровідність	В'язкість
1. Рівняння густини потоку	$j_N = -D \frac{dn_I}{dx}$	$q = -\kappa \frac{dT}{dx}$	$j_p = \eta dv_x/dy$
2. Коефіцієнт перенесення			
3. Нестационарне рівняння перенесення			
4. Що переноситься			
5. Час релаксації			

З розгляду другого рядку можна передбачити, що в газах $c_v \eta = \kappa$, $\eta = \rho D$. Проведемо дослід і з'ясуємо, що насправді $\alpha c_v \eta = \kappa$, де $\alpha = 1,5 \div 2,5$. Тобто, побудована теорія дуже добре узгоджується із експериментом.

§ Формула Пуазейля

Пуазейль Жан **Луи** Мари (1799-1869) французький фізіолог і фізик.

Малюнок:

Нестислива в'язка рідина ($\text{div } v = 0$)

$l_{\text{стаб}}$ – ділянка гідродинамічної стабілізації. Дивимось стабілізований ламінарний потік ($\partial v / \partial z = 0$) нестисливої рідини в циліндричній трубці $v_x = v_y = 0$, $P_1 > P_2$.

$$(P_1 - P_2) \pi r^2 = -\eta \partial v / \partial r (2 \pi r L); 2 \pi r L = S ;$$

$$\int_0^v dv = - \int_a^r \frac{P_1 - P_2}{2\eta L} r dr; \quad v = - \frac{(P_1 - P_2)}{4\eta L} (r^2 - a^2);$$

Об'єм, що протікає через трубу радіуса a за 1 сек:

$$dV/dt = q = \int dQ = \int_0^a v(r) dS = \int_0^a v(r) 2\pi r dr = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} \pi \int_0^a (a^2 - r^2) dr^2 =$$

$$\frac{P_1 - P_2}{4\eta L} \pi [a^2 r^2 - r^4/2] \Big|_0^a = \frac{P_1 - P_2}{8\eta L} \pi a^4 - \text{формула Пуазейля.}$$

Об'єм, що протікає через трубу за 1 сек тим більший,

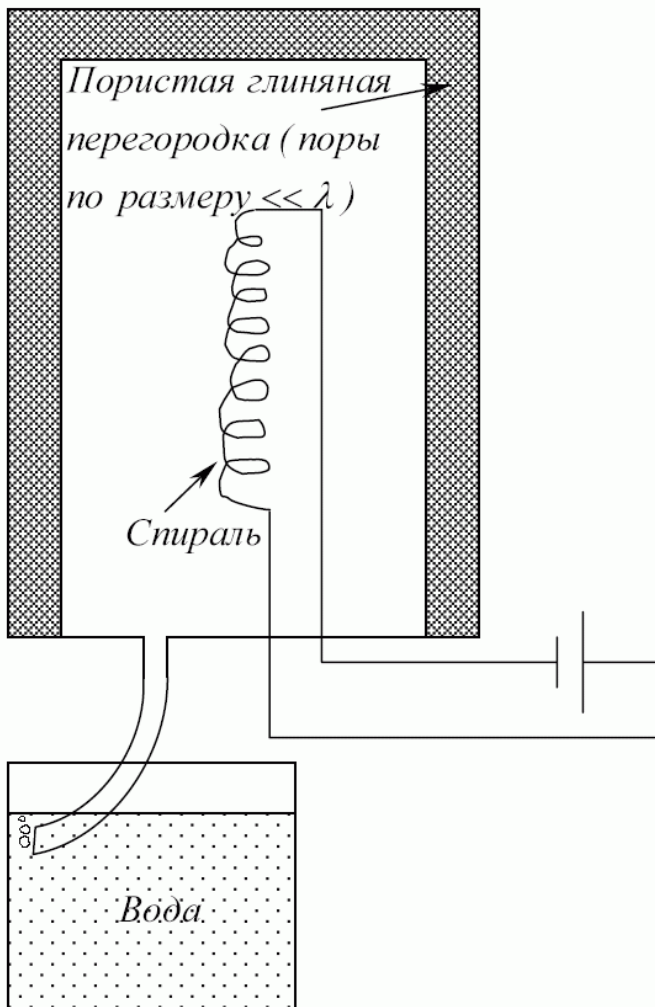
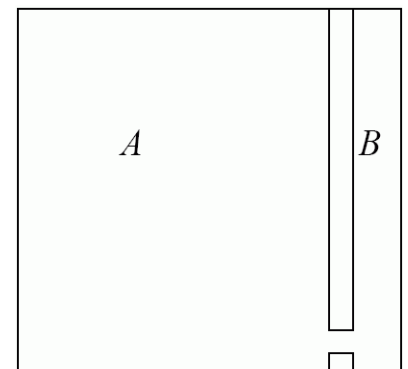
- чим потужніший насос ($P_1 - P_2$),
- чим густіше ставити насосні станції, тобто чим менша відстань L ,
- чим менш в'язкою є рідина, тобто чим менший коефіцієнт в'язкості η ,
наприклад, татарська нафта надто густа для транспортування нафтопроводом,
тому її попередньо перероблюють, вилучаючи надмірний вміст парафіну,
- але найефективнішим виявляється навчитись виготовляти труби великого діаметру ($2a$).

§ Особливості явищ перенесення в розріджених газах

Вакуум – такі розрідження, при яких λ більше мінімальних розмірів судини.

$L \sim 10 \text{ см} \Rightarrow P \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ мм рт.ст.},$
досяжні $10^{-8} - 10^{-10} \text{ мм рт.ст.} (10^{-6} \div 10^{-8} \text{ Па}).$

Немає
конвективних
потоків, немає
дифузії,
в'язкості, але
лишається



справедливим рівняння стану $P=nkT$. Крім того, стають важливими деякі нові явища.

Ефузія розрідженого газу

Розглянемо задачу про те, як перетікає розріджений газ крізь отвір в перегородці. Отвір є малим, його діаметр є і товщина стінок є малими порівняно до довжини вільного пробігу ($d \ll \lambda$), інакше виникає упорядкований рух в отворі.

а) Нагадаємо, $N = (1/4)n\bar{v} S$ – число зіткнень молекул ідеального газу зі стінкою

S . Отже, ефузійний потік, $N = C \frac{PS}{\sqrt{mT}}$; $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi k}}$.

б) В частинах A і B відрізняються P і T .

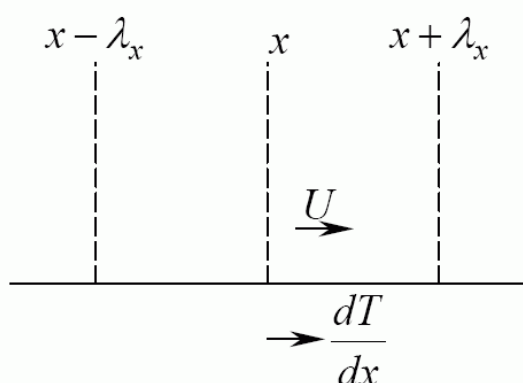
$$N = \frac{CS}{\sqrt{m}} \left(\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} - \frac{P_B}{\sqrt{T_B}} \right).$$

У рівновазі $N=0 \Rightarrow \frac{P_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{P_B}{\sqrt{T_B}}$.

Якщо $P_1 = P_2 \Rightarrow$ газ перетікає до більш високої температури. Це експериментально показано в ефекті **Кнудсена** (теплової ефузії).

Кнудсен Мартін **Ганс** **Крістіан** (1871 - 1949) датський фізик і океанограф.

В цьому досліді чашку з необпаленої глини занурюють догори дном у воду. (Коли глиняний посуд відпалюють, пори зачиняються, глина перестає пропускати воду, власне, стає посудом.) Пори в глині є дуже малими порівняно до довжини вільного пробігу молекул повітря за нормальних умов, що створює умови для того, щоб цей дослід міг бути описаний наведеною теорією. Повітря під чашкою нагрівають, внаслідок чого повітря всотується ззовні, тиск всередині підростає. Зайве повітря витікає назовні, що спостерігається, бо йдуть бульбашки.

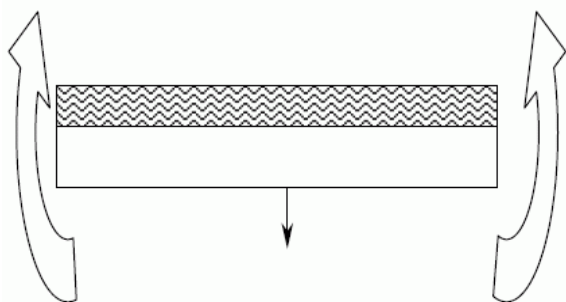


Теплове ковзання

Швидкість U вітру над поверхнею, яка є неоднорідно нагрітою,

$$U = \lambda_x \frac{d\bar{v}_x}{dx} \Rightarrow$$

Довжина вільного пробігу λ у нерозрідженому газі є малою, тому цей ефект стає помітним лише в розрідженому газі.



Радіометричний ефект

Нерівномірно нагріте тіло рухається в напрямку від більш до менш нагрітої сторони. По – перше, через теплове ковзання газу, по – друге, молекули при відбитті від більш гарячої сторони тіла надають йому більший імпульс.

Перенесення тепла в розрідженому газі описується тією ж формулою,

$$q = -\kappa dT/dx \rightarrow \kappa \Delta T/(a),$$

але із урахуванням заміни характерної відстані, на яку переноситься тепло, з довжини вільного пробігу на розмір судини, $\kappa = (1/3)v\lambda c_v \rho \rightarrow (1/3)vac_v \rho$. Ця задача нескладно й розв'язується.

Застосування знань про явища перенесення в науці і техніці

Судина **Дьюара**, поділова трубка, **Телеснін** с. 187, Радченко с. 105. Не забудьте про те, чому дмухаєте на чай, коли хочете його остудити; чому чай швидше охолоджується в металевому кухлі; чому чай довше лишається гарячим у глиняному посуді; чому дерев'яний будинок краще тепло ізолюваний за цегляний; чому погано гріється рідина згори і швидко – знизу...

Про що там, в цих книжках Телесніна і Радченка. Лампа, яка вимірює тиск в розрідженому газі, заснована на тому, що в розрідженому газі $\kappa = (1/3)vac_v \rho \propto P^1$, на відміну від нерозрідженого, в якому $\kappa = (1/3)v\lambda c_v \rho$ не залежить від тиску. Отже, в розрідженому газі вимірюючи потік тепла від однієї пластини (аналога електрода) до іншої (другого електрода) можна визначити концентрацію гназу.

§§ Термодинаміка ідеального газу

Нагадаємо основні засвоєні поняття. Стан термодинамічної рівноваги: умови хімічної, теплової і механічної рівноваги. Рівняння стану. I-й закон термодинаміки. Функції стану. Внутрішня енергія, ентальпія, температура, тиск.

Рівноважні і нерівноважні процеси. Графіки рівноважних процесів. Оборотно́сть процесів.

§ Політропні процеси

Спочатку розглянемо **адіабатний процес**, тобто такий, який відбувається без теплообміну, $\delta Q=0$. Теплоізоляція забезпечується у рівноважному процесі теплоізоляцією, або швидким перебігом процесу, коли система просто не встигає обмінятися теплом із зовнішнім середовищем. Встановимо залежність термодинамічних параметрів у рівноважному адіабатному процесі в ідеальному газі:

$\delta Q=dU+PdV=0$, в ідеальному газі: $dU=\nu C_v dT$, $P=\nu RT/V$, $\Rightarrow C_v dT + RTdV/V=0$; для розв'язання диференціального рівняння застосовуємо метод поділу змінних:

$$C_v dT/T + R dV/V = 0;$$

$$C_v d\ln T + R d\ln V = d\ln(T^{C_v} V^R) = 0, \text{ погано, що показник ступеня є розмірним, } \Rightarrow T^{C_v/R} V = \text{Const};$$

$$T = PV/(\nu R); P^{C_v/R} V^{C_v/R+1} = \text{Const}; P^{C_v/R} V^{(C_v+R)/R} = \text{Const};$$

$$P V^{C_v+R/C_v} = \text{Const}; (C_v+R)/C_v = C_p/C_v = \gamma - \text{показник адіабати.}$$

Рівняння Пуассона: $P V^\gamma = \text{Const}$, $T V^{\gamma-1} = \text{Const} = P^{1-\gamma} T^\gamma$, - описує квазістатичний процес.

Пуассон Сімеон Дені (1781 – 1840) – французький механік, математик і фізик.

Основоположник теорії пружності.

Насос при качанні шин гріється з тієї причини, що в адіабатному процесі $dA = -dU$.

Роботу виконуємо над газом, стискаючи його, $dA < 0$, $\Rightarrow dU > 0$, тобто газ нагрівається. В адіабатному процесі – нульова теплоємність, $C = dQ/dT = 0$.

Тепер розглянемо загальний випадок політропного процесу, тобто процесу, в якому теплоємність є незмінною, $\nu C = dQ/dT = \text{Const}$. З першого закону термодинаміки для ідеального газу

$$C dT = C_v dT + RT dV/V; R dV/V + (C_v - C) dT/T = 0;$$

$$d\ln V^R T^{C_v-C} = 0; V T^{(C_v-C)/R} = \text{Const};$$

$$V^{(C_v-C+R)/R} P^{(C_v-C)/R} = \text{Const}; P V^{(C_v-C+R)/(C_v-C)} = \text{Const};$$

Показник політропи $n = (C_v - C + R)/(C_v - C) = 1 + R/(C_v - C) = 1 + (C_p - C_v)/(C_v - C)$

$$= (C_v - C + C_p - C_v)/(C_v - C) = (C_p - C)/(C_v - C); \Rightarrow n = (C_p - C)/(C_v - C);$$

Як теплоємність залежить від показника політропи?

$$n(C_v - C) = C_p - C; \quad C(1 - n) = C_p - nC_v, \quad C(n) = (nC_v - C_p)/(n - 1).$$

Розглянемо прості граничні випадки.

$$n = 1 \Rightarrow T = \text{const} \text{ (з рівняння політропи)} \Rightarrow C_T = \infty \text{ (з рівняння залежності } C(n)\text{)};$$

$$n = 0 \Rightarrow P = \text{const} \Rightarrow C = C_p;$$

$$n = \gamma \Rightarrow n = C_p/C_v = \gamma \Rightarrow C = 0;$$

$$n = \infty \Rightarrow V = \text{const} \Rightarrow C = C_v;$$

Малюнок:

Подивимось, чи газ віддає чи приймає тепло, зростає чи зменшується його внутрішня енергія, чи він виконує роботу, чи над ним виконують роботу при політропному розширенні, $dV > 0$. I: $0 < n < 1$, II: $1 < n < \gamma$, $\gamma < n < \infty$

$$\text{I } C > 0, dT > 0 \text{ II } C < 0; dT < 0 \text{ III } C > 0; dT < 0$$

$\delta Q = C dT$	+	+	−
$dU = C_v dT$	+	−	−
$dA = P dV$	+	+	+

Малюнок

Порахуємо роботу в політропних процесах.

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

$$A_T = PV \ln_2 V_2 / V_1;$$

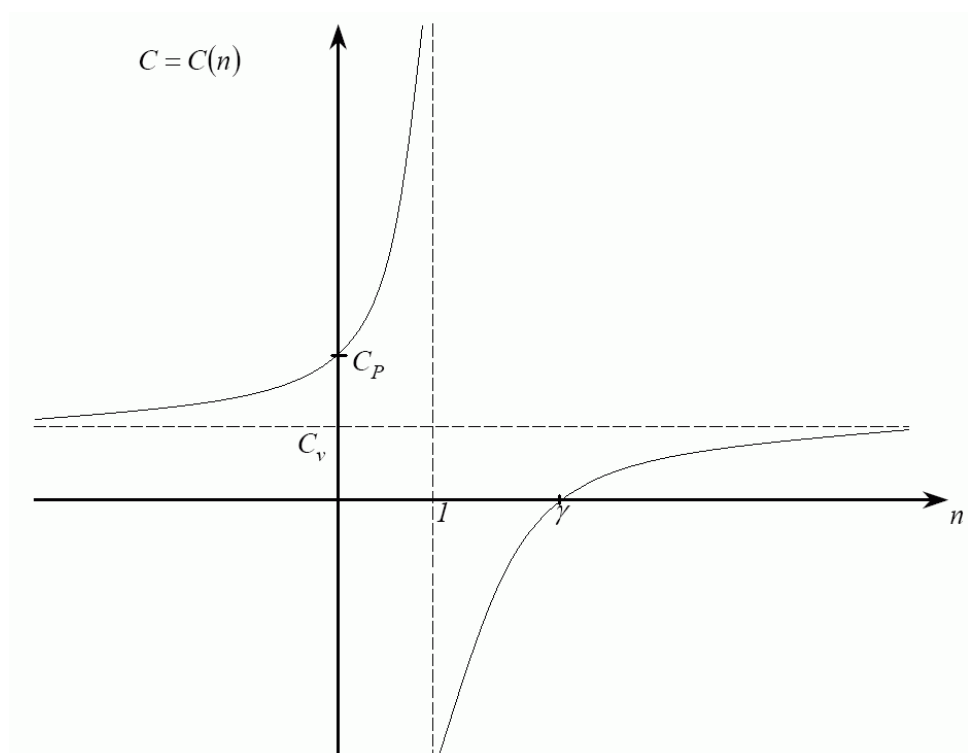
$$PV^\gamma = \text{Const}: A_{ad} = -$$

$$\Delta U = \nu C_v (T_2 - T_1);$$

$$P = \text{Const}:$$

$$A_p = P(V_2 - V_1);$$

У політропному процесі:



$$\begin{aligned}
A_n - ? A &= \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{C_1}{V^n} dV = \frac{C_1}{1-n} \int_{V_1}^{V_2} dV^{1-n} = \frac{C_1}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) \\
&= C_1 (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}) / (1-n) = P_2 V_2^n V_2^{1-n} / (1-n) - P_1 V_1^n V_1^{1-n} / (1-n) = \\
&= \nu R T_2 / (1-n) - \nu R T_1 / (1-n) = \nu R (T_2 - T_1) / (1-n);
\end{aligned}$$

Малюнок

В циклічному процесі, наприклад, 1231 $dU=0$; $\Rightarrow dQ$ =площа фігури. При переході термодинамічної системи зі стану 1 до стану 2 внутрішня дістає однакову зміну у процесі 12 та у процесі 132: $\Delta U_{12} = \Delta U_{132}$, – бо внутрішня енергія є функцією стану, вона має повний диференціал, на відміну від роботи та кількості тепла, які залежать від процесу переходу з 1 до 2, тому їх і називають функцією процесу.

Ентропія

Ентропією називається функція S стану системи, диференціал якої в елементарному зворотному процесі дорівнює частці нескінченно малої кількості тепла, наданого системі, до її абсолютної температури,

$$dS = \delta Q / T_{\text{рівноважний процес}} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Ентропія складної системи дорівнює сумі ентропій усіх її однорідних частин.

Математичний апарат термодинаміки [Сивухин с.141]

Математичний апарат термодинаміки полягає в математичному аналізі, тому його розділі, де йдеться про теорію функцій кількох змінних. Це обумовлено, зокрема, тим, що функцією стану зав'язані тиск, температура і об'єм, $P=P(V,T)$. Крім того, у термодинаміці нам знадобиться навичка інтегрувати диференціальні рівняння.

Нам, зокрема, стануть в нагоді властивості *других перехресних похідних*, які не залежать від порядку диференціювання,

$$\partial^2 / (\partial x \partial y) = \partial^2 / (\partial y \partial x).$$

З цього можна дістати кілька корисних співвідношень. Наприклад,

Внутрішня енергія: $dU = TdS - PdV \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T, \frac{\partial U}{\partial V} = -P \Rightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial T}{\partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S}$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V.$$

Ентальпія або тепловміст: $I = U + PV, \Rightarrow dI = dU + PdV + VdP = TdS + VdP, \Rightarrow$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P.$$

Вільна енергія: $F = U - TS, \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT, \Rightarrow$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T.$$

Потенціал Гібса: $G = F + PV = U - TS + PV, dG = -PdV - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP,$

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

Добуток трьох частинних похідних дорівнює одиниці,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 ;$$

Це легко показати. Нехай для будь-яких трьох величин x, y, z існує залежність $z = z(x, y)$,

тоді $dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$. Якщо $z = \text{const}$, тоді $dz = 0, \Rightarrow \frac{\partial z}{\partial x} dx = -\frac{\partial z}{\partial y} dy, \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial y} = -\frac{\partial z}{\partial y} \frac{\partial x}{\partial z} \Rightarrow -1 =$

$$\frac{\partial z}{\partial y} \frac{\partial x}{\partial z} \frac{\partial y}{\partial x}.$$

Процес Джоуля – Томсона

малюнок:

$P_2 < P_1$ у цьому процесі, гази в основному охолоджуються за кімнатних температур, за винятком H_2 і He , які нагріваються. Зміна температури пов'язана з неідеальністю газу.

Ця зміна дістала назву ефекту Джоуля – Томсона. В процесі Джоуля – Томсона лишається незмінною ентальпія або тепловміст: $I = U + PV$.

Через адіабатичну ізоляцію

$$\delta Q = dU + PdV = 0; U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0, \Rightarrow U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 = \text{Const} = I$$

Аби знайти зміну температури газу, яка обумовлена зміною тиску, запишемо ентальпію у вигляді функції температури і тиску, $I = I(T, P)$:

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T dP = 0;$$

тут одну похідну знайдемо одразу: $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial Q + V dP}{\partial T} = \nu C_P;$

аби знайти іншу частинну похідну, звернись до визначення:

$$dI = T dS + V dP; \Rightarrow \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V, \text{ на перший погляд, легше не стало, бо}$$

одну невідому похідну переписано через іншу, таку ж невідому, але з функції Гібса

$$(G = U - TS + PV, dG = -SdT + VdP): \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \text{ Значить, } \nu C_P dT + [V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P] dP = 0;$$

$$\text{звідси } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{\nu C_P}$$

$$\text{Для ідеальних газів } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\nu R T}{P} = \frac{\nu R}{P} = \frac{V}{T}, \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = 0, \text{ тобто ефект Джоуля-Томсона не спостерігається. Згодом ми побудуємо модель реального газу і для неї проаналізуємо причини ефекту.}$$

Елементи гидро- і аеродинаміки

Лінією струму називають лінію, дотична в кожній точці до якої в даний момент часу t збігається за напрямком з вектором швидкості рідини в цій точці. При стаціонарній течії лінії струму збігаються з траєкторіями частинок.

Трубкою струму називають поверхню, утворену лініями струму, проведеними через усі точки малого замкнутого контуру.

При сталій течії $\rho_1 v_1 dS_1 = \rho_2 v_2 dS_2$ (теорема про нерозривність струменя).

Для нестисливої рідини рух у трубці з перемінним перерізом відбувається із прискоренням, обумовленим (у горизонтальній трубці) різницею тисків.

Рівняння Бернуллі

Внутрішнє тертя відсутнє \Rightarrow ідеальна рідина.

Ламінарна течія – це упорядкована течія в'язкої рідини, в якій траєкторії сусідніх частинок мало відрізняються одна від одної, так що рідину можна розглядати як сукупність окремих шарів, які рухаються з різними швидкостями, не перемішуючись один з одним. Латинське «*lamina*» - смужка, пластинка.

Турбулентна течія – це течія в'язкої рідини, в якій її частинки виконують несталі неупорядковані рухи по складних траєкторіях, унаслідок чого відбувається інтенсивне перемішування різних шарів рідини.

Ламінарна течія може бути сталою і несталою. Турбулентна течія – тільки нестала (швидкість рідини в кожній точці простору нерегулярно змінюється за часом).

Малюнок:

Зміну внутрішньої енергії рідини, що відбулась за елементарний проміжок часу Δt , порахуємо як енергія E_2 елемента рідини, що додався, мінус енергія E_1 елемента рідини, що зник:

$$\Delta E = (0.5\rho\Delta V v_2^2 + \rho\Delta V g h_2) - (0.5\rho\Delta V v_1^2 + \rho\Delta V g h_1); S_1 l_1 = S_2 l_2 = \Delta V;$$

Зміну внутрішньої енергії обумовлено роботою зовнішніх сил:

$$\Delta E = A = P_1 S_1 l_1 - P_2 S_2 l_2 = (P_1 - P_2) \Delta V.$$

Що стосується моделі, внутрішня енергія одиниці об'єму, обумовлена хаотичним тепловим рухом, для нестисливої рідини є константа. Сила тиску на бічну поверхню є перпендикулярною до швидкості частинок (ці сили роботи не виконують). Підведення тепла немає і звідси.

Рівняння Бернуллі \equiv закон збереження енергії.

Закон Бернуллі: В ідеальній рідині, яка тече стаціонарно, уздовж будь-якої лінії струму виконується умова

$$0.5 \rho v^2 + \rho gh + P = \text{Const.}$$

Перший доданок – динамічний тиск, другий - статичний тиск, третій - тиск зовнішніх сил.

Бернуллі Данило (1700 - 1782) – математик і фізик. Народився в Гронінгені. Закінчив Базельський університет (1716). У 1725-33 р.р. працював у Петербурзькій АН (фізіологія, чиста математика). Надав магнітам підковоподібну форму.

Малюнок

У вузьких місцях переріз менший, отже там швидкість є більшою, тому у цих місцях тиск меншим \Rightarrow де більший переріз, там більший тиск, що призводить до подальшого розширення і подальшого зростання тиску, що є нестійкістю. Дія розприскувача дає вакуум до 10^2 мм рт.ст.

Газ є нестискальним при русі зі швидкістю менше швидкості звуку. Кораблі, що йдуть близько на паралельних курсах, можуть зіткнутись за рахунок різниці тисків, обумовленої різницею у швидкостях течії між і поза кораблями.

Витікання рідини з отвору

Малюнок:

Якщо не вжити спеціальних заходів, то переріз струменя є меншим за переріз отвору через стискання води за інерцією і силами натягу.

У перерізах S_1 і S_2 тиск можемо вважати однаковим (атмосферним). $S_1 \gg S_2 \Rightarrow v_1 \ll v_2$, отже швидкість рідини на S_1 покладемо рівною нулю \Rightarrow

$$\rho gh_1 + P_0 = 0.5 \rho v_2^2 + \rho gh_2 + P_0 \Leftrightarrow v_2 = \sqrt{2gh} \text{ - формула Торрічеллі}$$

Торрічеллі Еванджеліста (1608-1647) – італійський фізик і математик. 1641 – допомагав в Арчетрі Галілею, 1642 – придворний математик герцога Тосканського. 1643 – відкрив атмосферний тиск, 1644 – винайшов ртутний барометр. Досяг досконалості в конструюванні мікроскопів і шліфуванні лінз телескопів.

v_2 збігається зі швидкістю вільно падаючого тіла (тому що рідина не грузла, а ідеальна).

Покажемо, що наявність течії призводить до *перерозподілу тиску*.

За час dt струмінь виносить імпульс $dP = \rho S v_2 dt v_2$, $S v_2 dt = dV$. За третім законом Ньютона судина одержує імпульс “- dP ”, тобто відчуває дію сили $F_r = -\rho S v_2^2$ – реакція струменя, що витікає. $F_r = \rho S v_2^2 = 2gh\rho S \neq$ силі гідростатичного тиску. Судину можна поставити на візок \Rightarrow візок поїде.

Малюнок:

При витіканні є межа в струменя \Rightarrow є обертання. При усмоктуванні немає межі \Rightarrow немає обертання.

§ Витікання газу з вузького отвору

Витікання “адіабатичне” і стаціонарне. Адіабатне $\Rightarrow \delta Q = 0$. Тому робота зовнішніх сил дорівнює зміні внутрішньої енергії. Оскільки йдеться про газ, то зміною потенціальної енергії в полі тяжіння на висотах порядку розмірів двигуна знехтуємо (порівняно з попередньою задачею про рівняння Бернуллі), а зміну температури у газі, який стискається або розширюється, врахуємо.

Малюнок

$$-P_2 \Delta V_2 + P_1 \Delta V_1 = \left(\frac{\rho_2 \Delta V_2 v_2^2}{2} + \rho_2 \Delta_2 \epsilon_2 \right) - \left(\frac{\rho_1 \Delta V_1 v_1^2}{2} + \rho_1 \Delta V_1 \epsilon_1 \right);$$

ϵ - внутрішня енергія одиниці маси.

$$0.5 m_1 v_1^2 + m_1 \epsilon_1 + P_1 \Delta V_1 = \text{Const}; \quad 0.5 m v^2 + I = \text{Const}; \quad 0.5 m v^2 = I_1 - I_2;$$

Для ідеального газу

$$I = U + PV = U + \nu RT = \nu (C_v + R) T = \nu C_p T$$

$$\text{Тоді } \nu = \sqrt{\frac{2}{m} (I_1 - I_2)} = \sqrt{\frac{2}{m} \nu C_p (T_1 - T_2)} = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p (T_1 - T_2)} =$$

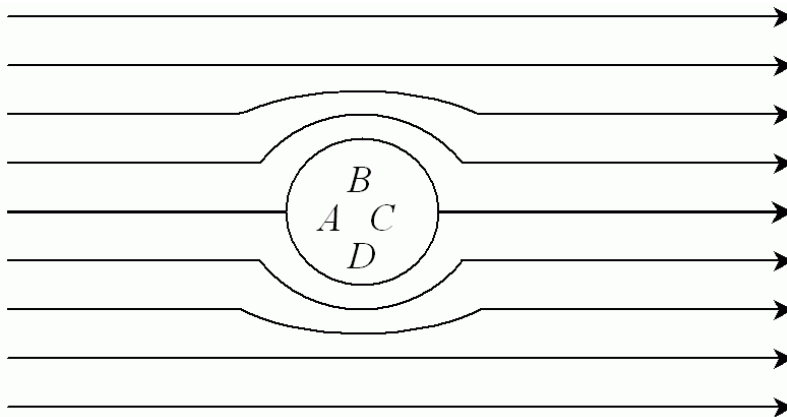
$$= \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

$$T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{Const}; T_2/T_1 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Є певні недоліки в наведеному розв'язанні: $C_p = \text{Const}$, течія вважається ламінарною.

Аби дістати більшу швидкість, тобто для ракетного палива, треба, аби $T - \text{max}$,
 $\mu - \text{min}$.

§ Парадокс Даламбера



Малюнок

$$v_A = v_C = 0 \Rightarrow P = P_{\text{max}};$$

$$v_B = v_D = v_{\text{max}} \Rightarrow P = P_{\text{min}};$$

$$F_r = 0 \text{ в ідеальній рідині}$$

форма не важлива.

§ Обтікання тіл

Усе одно, напливає вода на тіло
 тіло пливе в рідині.

F_{\perp} - піднімальна сила.

F_{\parallel} - ?

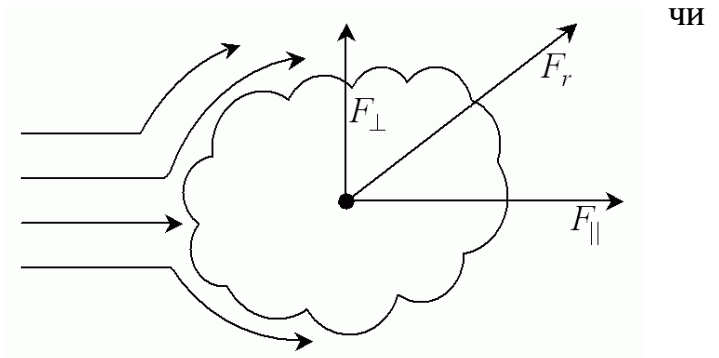
Ця сила обумовлена дією двох
 механізмів.

1. захоплення пограничного шару,
2. утворення вихрів – відрив потоку від поверхні тіла, де тиск є зниженим.

$F_{\parallel} = F_{\text{тертя}} + F_{\text{тиск}}$ – лобовий опір сильно залежить від форми тіла \Rightarrow кажуть про
 опір форми.

Існує і момент сил, що діють на несиметричне тіло в потоці, але їхній вплив тут
 не розглядаємо.

Ця задача є єдиною, де ми скористаємось таким дивним методом, як метод
 розмірностей. За розмірністю $[F_{\parallel}] = \text{г} \times \text{см} / \text{сек}^2$; цю розмірність можна скласти з



коефіцієнта в'язкості η ; швидкості тіла відносно рідини v ; розмірів тіла a ; густини рідини $\rho_{ж}$.

η	v	a	$\rho_{ж}$
г/(см×сек)	см/сек	см	г/см ³

$$F_{\text{тертя}} = f_1 \eta v a \quad \text{або} \quad F_{\text{тиску}} = f_2 \rho v^2 a^2$$

$$\text{г/(см с)} \times \text{см/с} \times \text{см} \quad \text{або} \quad \text{г/см}^3 \times \text{см}^2/\text{с}^2 \times \text{см}^2$$

При великих швидкостях $f_{1,2}$ залежить і від чисел Маху.

$$Re = \frac{\rho v a}{\eta} \text{ - число Рейнольда.}$$

Re дає частку $\epsilon_{\text{кін.}}$ рідини до втрат за рахунок в'язкості на характерній відстані:

$$\epsilon_{\text{кін.}} \sim \rho v^2 a^3; A_{\text{вяз}} \sim [\eta(v/a) a^2] a. Re \sim \epsilon_{\text{кін.}} / A_{\text{вяз}} = \frac{\rho v a}{\eta}.$$

$$\eta = (1/3) v \lambda \rho = (1/3) v \rho / (n \sigma) = (1/3) v_T m_0 / \sigma;$$

Коли Re є малим \Rightarrow ламінарна течія \Rightarrow важлива $F_{\text{тертя}}$

Коли $Re > Re_{\text{кр}} \Rightarrow$ турбулентне \Rightarrow важлива $F_{\text{д.}}$

Для кулі $Re_{\text{кр}} = 3 \times 10^5$

Модель літака поводить ся в потоці так само, як і її прообраз, якщо, крім геометричної подібності, є рівність чисел Рейнольдса.

Рейнольдс Осборн (1842 – 1912) – англійський фізик інженер.

$$f_2 = 1,32 \quad 1,12 \quad 0,34 \quad 0,04$$

\Rightarrow

Малюнок:

Формула Стокса (використовується для визначення частки заряду до маси електрона) $F_{\text{тертя}} = f_1 \eta v a$; $f_1 = 6\pi$; a = радіус кульки.

Стокс Джордж Габріель (1819 - 1903) – англійський фізик і математик

Малюнок:

Піднімальна сила регулюється положенням закритків. В'язкість не є важливою для загально фізичного розуміння причини виникнення піднімальної сили крила. Аби утримати ламінарність потоків на швидкісних літаках (винищувачах) використовують передкрилки.

$$v_1 < v_2 \Rightarrow P_1 > P_2 \Rightarrow \text{крило не падає.}$$

Циклічні процеси

Малюнок:

Якщо термодинамічна система зі стану А переводиться до стану В, а потім через інші проміжні стани повертається в початковий стан А, то відбувається круговий процес або цикл. Цикл – оборотний, якщо всієї його частини оборотні. Якщо необоротна будь - яка частина циклу, то і весь процес є необоротним.

Нерівноважні процеси не зображують графіком. При нерівноважному розширенні ($dV > 0$) зовнішній тиск $P_{\text{нерів}} < P_{\text{газа}}$ і

$$\int_{V_A}^{V_B} P_{\text{нерав}} dV < \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{рав}} dV$$

Крайній випадок – розширення в порожнечу.

При нерівноважному стисканні ($dV < 0$) зовнішній тиск $P_{\text{нерів}} > P_{\text{газа}}$ і

$$\left| \int_{V_B}^{V_A} P_{\text{нерав}} dV \right| > \left| \int_{V_B}^{V_A} P_{\text{рав}} dV \right|$$

Якщо шлях 1` є необоротним, то за I законом термодинаміки

$$\delta Q_1 = dU + \delta A_1; \quad \delta Q_1' = dU + \delta A_1';$$

$$\delta Q_1 - \delta Q_1' = \delta A_1 - \delta A_1';$$

$\delta A_1 > \delta A_1' \Rightarrow \delta Q_1 > \delta Q_1'$, тобто виконана робота і витрата теплоти при рівноважному розширенні більше, ніж при нерівноважному розширенні між тими ж станами.

$$|\delta A_2'| > |\delta A_2| \Rightarrow |\delta Q_2'| > |\delta Q_2|;$$

Прямий цикл – це цикл теплової машини.

Зворотний цикл – це цикл холодильної машини.

У прямому циклі при розширенні $\delta Q_1 = dU_1 + \delta A_1$, при стисканні $\delta Q_2 = -dU_1 + \delta A_2$. $\delta Q_1 + \delta Q_2 = \delta A_1 + \delta A_2 = \delta A > 0$.

Внутрішня енергія не змінилася \Rightarrow робота в циклі виконується тільки за рахунок зовнішніх джерел, що підводять до робочого тіла теплоту.

У зворотному циклі $P_{\text{стискання}} > P_{\text{розширення}} \Rightarrow$ роботу над термодинамічною системою виконують зовнішні сили. Тіло відбирає від холодильника тепло δQ_2 і віддає нагрівачу більшу кількість тепла $|\delta Q_1|$. Додаткову теплоту отримано за рахунок роботи зовнішніх сил, що чинять стиск.

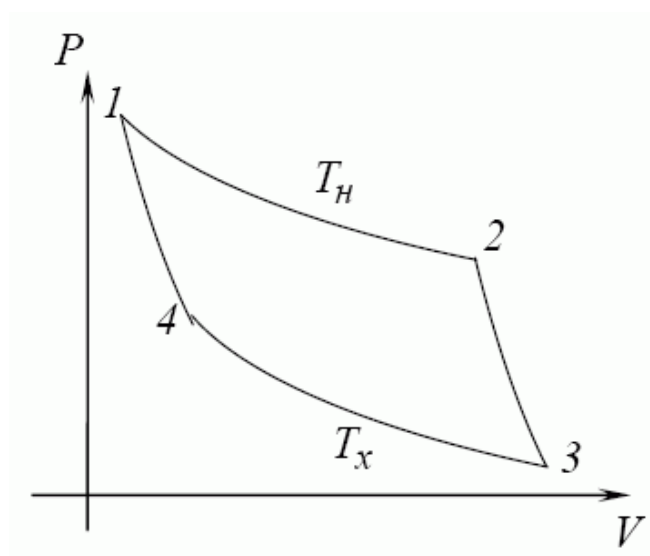
Для реалізації циклу треба, як мінімум, два різні політропні процеси.

Ізольована в цілому система не може виконати цикл, тому що для нього потрібна участь зовнішніх сил і зовнішніх джерел теплоти. Цикл може йти в частині ізольованої системи.

Цикл Карно

Карно Нікола Леонард Саді (1796-1832) – французький фізик і інженер (військовий).

Ідеальна теплова машина (немає втрат на теплопровідність, тертя, випромінювання тощо).



Спосіб циклу Карно за Млодзєєвським Болеславом К.

Тепло Q_1 , отримане від нагрівача, більше за тепло Q_2 , віддане холодильнику, \Rightarrow йде робота з підняття піску.

$$\eta = \text{ККД} = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1;$$

Коефіцієнт корисної дії циклу Карно

При ізотермічному розширенні

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

При адіабатичному розширенні $A_{23} = \nu C_V (T_1 - T_2)$.

При ізотермічному стисканні $A_{34} = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$

При адіабатичному стисканні $A_{41} = \nu C_V (T_2 - T_1)$.

$$A = A_{12} + A_{34} + (A_{23} + A_{41}) = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = \nu R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}; \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1};$$

$$Q_1 = A_{12};$$

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

Цикл Карно є оборотним.

Може і холодильна машина бути побудованою на циклі Карно. Економічність холодильної машини характеризує холодильний коефіцієнт $\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$

§ Цикл Дизеля

§§ Другий закон термодинаміки

Перший закон дає кількісне співвідношення між Q , U , A , але не визначає напрямок перебігу процесів. При гальмуванні виділяється тепло, але не можна потім це тепло назад зібрати для створення прискорення; це суперечить другому закону термодинаміки.

Клаузиус: «теплота не може сама собою переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого».

Планк: «Неможливий такий періодичний процес, єдиним наслідком якого було б перетворення теплоти в роботу».

Малюнок:

Q_2 не використовується в машині.

$\eta < 1$, тому що $T_2 \neq 0$.

У паровоза $\eta = 5 \div 7\%$, у кращих двигунів внутрішнього згорання $\eta = 40 \div 50\%$.

Карно: «ККД ідеальної теплової машини визначається тільки температурами тепловіддавача і теплоприймача».

Кельвін: «Не можна побудувати теплову машину, що перетворювала б у роботу теплоту найбільш холодного з тіл, що знаходяться в системі».

Якби шляхом відбирання теплоти (і перетворення її в роботу) понизити T всієї океанської води тільки на $0,1^\circ\text{C}$, то можна було б рухати усі верстати і машини 1500 років.

Вічний двигун другого роду не суперечить закону збереження енергії, але суперечить другому закону термодинаміки.

Французька академія наук у 1780 році відмовилася від розгляду проектів вічних двигунів.

§ Перша теорема Карно

«ККД ідеальної теплової машини, що працює за циклом Карно, не залежить від робочої речовини, використаної в машині».

Дві сполучені машини: перша - з ідеальним газом, друга – із іншою пружною речовиною.

Малюнок:

Малюнок:

Зажадаємо $Q_1 = Q_1'$.

Якщо $A = A' \Rightarrow Q_2 = Q_2' \Rightarrow \eta = \eta'$.

Припустимо $\eta > \eta' \Rightarrow A > A' \Rightarrow |Q_2| < |Q_2'|$;

2 – холодильник \Rightarrow у тепловіддавача з T_1 нічого не змінюється.

$A > 0, A' < 0; \eta > \eta' \Rightarrow |A'| < A \Rightarrow A + A' > 0$, але $Q_2' > |Q_2| \Rightarrow Q_2' + Q_2$ йде на здійснення роботи $A + A' \Rightarrow$ єдиний наслідок усього процесу - це перетворення в роботу теплоти від найбільш холодного з наявного в системі тіл, що неможливо за Кельвіном.

Так само невірним було б і припущення $\eta < \eta'$.

Термодинамічна шкала температур

Її побудова не залежить від вибору термометричного тіла. ККД за Карно $\eta = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1 \Rightarrow Q_2/Q_1 = T_2/T_1$.

$Q_3/Q_2 = T_3/T_2; Q_4/Q_3 = T_4/T_3; T_1:T_2:T_3 = Q_1:Q_2:Q_3 \dots$

Так можна визначити T за термодинамічною шкалою.

Друга теорема Карно

«ККД реальної теплової машини завжди нижчий за ККД ідеальної теплової машини».

Втрати: теплообмін з навколишнім середовищем, тертя...

Робота машини Карно: $A=Q_1-Q_2-Q_3-Q_4(\equiv Q_1-Q_2)<Q_1-Q_2$

$$\Rightarrow \eta_{\text{реальні машини}} < \eta_{\text{ід. машини Карно}} = (T_1 - T_2) / T_1$$

Нерівність Клаузіуса

Клаузіус Рудольф Юліус Емануель (1822-1888) – німецький фізик – теоретик.

Аби довести нерівність Клаузіуса, спочатку доведемо теорему Клаузіуса, яка встановлює рівність Клаузіуса, яка фактично доводить, що ентропія є функцією стану.

Теорема Клаузіуса

«Сума приведених теплот не залежить від шляху переходу».

Розглядаємо рівноважний цикл. Розбиваємо довільний цикл мережею ізотерм і адіабат на цикли Карно. Відрізки адіабат всередині циклу проходимо двічі в протилежних напрямках, тому це все одно, якби ми їх зовсім не проходили.

Малюнок:

Для довільного окремого циклу, наприклад, для першого,

$$\eta_1 = 1 - Q_{1b}/Q_{1a} = 1 - T_{1b}/T_{1a} \Rightarrow -Q_{1b}/Q_{1a} = -T_{1b}/T_{1a} \Rightarrow Q_{1b}/T_{1b} = Q_{1a}/T_{1a}.$$

Або для другого циклу: $\frac{Q_{2a}}{T_{2a}} = \frac{Q_{2b}}{T_{2b}}$. Кількості тепла Q_{ia} – це теплота, що її

отримано(!) від нагрівача, тобто $Q_{ia} = \delta Q_{ia}$, які беруть участь у першому законі термодинаміки; напроти, кількості тепла Q_{ib} – це теплота, що її віддано(!)

холодильнику, тобто $Q_{ib} = -\delta Q_{ib}$. Тому дістаємо $\frac{\delta Q_{ia}}{T_{ia}} = -\frac{Q_{ib}}{T_{ib}}$

Додавши таки рівності для всіх циклів, дістаємо:

$$\sum \frac{\delta Q_{ai}}{T_{ai}} = -\sum \frac{\delta Q_{bi}}{T_{bi}} \Rightarrow \text{сума по замкненому контуру} \sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0. \Rightarrow S \text{ – є функція}$$

стану.

Для необоротної теплової машини

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 = \eta_p < \eta_{ud} = (T_1 - T_2)/T_1; \Rightarrow -Q_2/Q_1 < -T_2/T_1, \Rightarrow Q_2/Q_1 > T_2/T_1, \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2} - \text{але ж}$$

тут Q_2 – тепло, що віддано(!) теплоприймачу. Якщо згадати, що δQ – тепло, отримане

(зі своїм знаком) термодинамічною системою, то одержимо $\frac{\delta Q_1}{T_1} < -\frac{\delta Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{\delta Q_1}{T_1} +$

$\frac{\delta Q_2}{T_2} < 0$. Після додавання таких нерівностей для усіх циклів та вважаючи зміну стану

тіла безперервною, дістаємо

$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ – нерівність Клаузіуса – вона виражає другий закон термодинаміки.

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ лише у рівноважному(!) процесі. «Ентропія» - грецькою «поворот», повернення.

Якщо Q_1 передається тепловіддавачем за більш низької $T_1 \Rightarrow$ ККД машини Карно є нижчим, але зростання S є більшим $\Rightarrow S$ є мірою знеціненості енергії тіл. А саме, перший закон термодинаміки $TdS=dU+\delta A$ при $T=const$ дає $\delta A=-d(U-TS)$. $F=U-TS$ – вільна енергія. TS – зв'язана енергія.

Зміна S при необоротних процесах:

Малюнок

$$a \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + b \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0 ; \quad a \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < b \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} ;$$

$$S_2 - S_1 > \text{необор.} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{неприв}}}{T}.$$

У необоротному ізотермічному процесі $TdS > \delta Q \Rightarrow TdS > dU + \delta A \Rightarrow \delta A < -d(U-TS)$.

Ентропія 1 моля ідеального газу

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{P}{T} dV = C_v d(\ln T) + R d(\ln V); \quad PV = RT; \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{V};$$

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0. \quad S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

для ν молей: $\Delta S = \nu C_v \ln(T_2/T_1) + \nu R \ln(V_2/V_1)$.

Адіабата=Ізентропа

Фізичний зміст ентропії. Ентропія є мірою неупорядкованості (хаотичності) системи.

Наведемо два приклад, які це підтверджують.

Приклад перший – теплообмін між двома тепловими резервуарами з різними температурами $T_1 > T_2$. Ці резервуари обмінюються малою кількістю тепла δQ , отже процес можна вважати рівноважним.

Малюнок

$$\text{Ентропія системи збільшиться: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0.$$

Система стала більш хаотичною в той час, як ентропія зросла.

Приклад другий – адіабатичне розширення ідеального газу в порожнечу.

Малюнок

Розширення відбувається ізотермічно, тому що за умовою $\delta Q=0$, газ не виконує жодної роботи ($\delta A=0$), $\Rightarrow dU=0$, але ж газ є ідеальним ($dU=\nu C_V dT$) $\Rightarrow dT=0$. Ентропія є функцією стану, тому її зміну можна порахувати, якщо знати значення ентропії в початковому і кінцевому станах. Як ми з'ясували, початковий і кінцевий стани для газу лежать на одній ізотермі.

$$\Delta S = \left(1/T\right) \int_1^2 \delta Q = Q/T; \quad dU=0 \Rightarrow dQ=dA=\nu RT \ln(V_2/V_1) \Rightarrow \Delta S = \nu R \ln(V_2/V_1) > 0 \quad (\text{див.}$$

визначення ентропії вище).

Процес є адіабатичним, але нерівноважним, тому не можна використовувати рівняння адіабати $PV^\gamma = \text{Const} !!!$, яке отримано для рівноважного процесу. Якби процес адіабатичного розширення був рівноважним: $S_2=S_1$; але в адіабатичному нерівноважному розширенні $S_2>S_1 \Rightarrow$ як видно з нерівності Клаузіуса, “Ентропія ізольованої системи не убиває”.

Теорема Нернста (3 – й закон термодинаміки)

Нернст Вальтер Фрідріх Герман (1864 - 1941) - німецький фізик і фізико – хімік. Нобелівська премія з хімії (1920 р.).

1. При наближенні до абсолютного нуля температури S прагне до скінченної

границі. $\Rightarrow \exists S(T=0)$ і інтеграл $S-S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}$ сходиться, коли $T \rightarrow 0$.

2. Усі процеси при $T=0$, що переводять систему з одного рівноважного стану до іншого рівноважного стану, відбуваються без зміни ентропії. Або

При наближенні до абсолютного нуля зміна ентропії $S-S_0$ прагне до цілком визначеної скінченної граници, що не залежить від значень, що приймають усі параметри, що характеризують стан системи.

! Зверніть увагу, ця теорема стосується тільки термодинамічно рівноважних станів.

Домовимося $S_0=0 \Rightarrow S$ – абсолютна ентропія.

Наслідок 1. $\lim_{T \rightarrow 0} C_{P,V} \rightarrow 0$. Якби це було не так, то

$$\int_0^T \frac{C dT}{T} > \int_0^T \frac{C_{\min} dT}{T} = C_{\min} \int_0^T d \ln T \quad - \text{логарифмічно розходиться} \Rightarrow \text{протиріччя з класичною}$$

теорією, в якій $C_{P,V} \neq 0$.

Наслідок 2. Оскільки $dF = -SdT - PdV$, то $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$,

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Отже, при наближенні до абсолютного нуля для всіх тіл мають прагнути до нуля коефіцієнт теплового розширення,

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0, \text{ і термічний коефіцієнт тиску,}$$

$$\frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0.$$

Це суперечить рівнянню Менделєєва - Клапейрона \Rightarrow за низьких T рівняння М-К не працює, навіть якщо сили взаємодії між молекулами газу є малими. Тобто P газу поблизу $T=0$ не залежить від T , а тільки від густини, \Rightarrow газ є виродженим, його U не

$$\text{залежить від } T: \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V = C_V \rightarrow 0.$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \xrightarrow{T \rightarrow 0} -P. \Rightarrow$$

e^- газ у металах не дає внеску до теплоємності.

§ Статистичний зміст ентропії

Стан термодинамічної системи можна задати координатами і швидкостями всіх її частинок. Рівноважний стан характеризують T , P , V , N – макро характеристики термодинамічної системи.

Подивимося, як можна розмістити 4 частинки в двох комірках: лівій і правій:

l	n
-----	-----

N_0	1	2	3	4	5	Імовірність рівноважного стану вище імовірності нерівноважного.
l	0	1	2	3	4	
n	4	3	2	1	0	

W_i 1 4 6 4 1 Нехай V_0 – об'єм судини, V – об'єм частини судини.

$\sum W_i = 16 = 2^n$ Імовірність одній частинці бути в об'ємі V дорівнює V/V_0 ; імовірність усім N частинкам системи виявитися в об'ємі V дорівнює $(V/V_0)^N$.

Наприклад, імовірність 100 молекулам зібратися в половині судини $P=(1/2)^{100} \approx 10^{-30}$.

Системи мимовільно прагнуть до стану т.д.р. (тому що їхня імовірність є вищою) і ентропія росте в мимовільних необоротних процесах \Rightarrow між ентропією системи в будь-якому стані і імовірністю цього стану існує однозначний зв'язок.

Згідно Больцману $S=k \ln W$

Розіб'ємо фазовий об'єм на малі комірки і будемо вважати положення молекули відомим, якщо відомо, у якій вона комірці.

Стан газу, описаний так, що відоме число і номери молекул у кожній комірці, назовемо мікростаном.

Стан газу, описаний так, що відомі загальні числа молекул у кожній комірці, але не їхні номери, називають макростаном.

W – статистична вага макростану – це кількість рівноімовірних мікростанів, кожен з яких реалізує цей макростан.

§ Еквівалентність статистичного і термодинамічного визначення ентропії

Рівноважний макростан задається за Максвеллом визначенням кількості частинок dN_i у фазовому об'ємі $d\Gamma_i = 4\pi v_i^2 dv$.

Малюнок

З квантової механіки відомо, що об'єм елементарної мікрокомірки $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z = \hbar^3 / (m^3 \Delta x \Delta y \Delta z) \Rightarrow$ кількість мікрокомірок G_i в $d\Gamma_i$ дорівнює

$$G_i = \frac{d\Gamma_i}{\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z} = \frac{4\pi v_i^2 dv}{\hbar^3} m^3 \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{4\pi v_i^2 dv}{\hbar^3} m^3 \frac{V}{N} ;$$

Якщо на одну частинку припадає кілька комірок, то наш газ є класичним, тобто

$$G_i \gg dN_i.$$

Коли це є справедливим? Це є справедливим, коли V і T є великими, тобто коли розглядаємо гарячий газ малої концентрації,

$$\frac{4\pi v^2 dv}{\Omega^3} m^3 \frac{V}{N} \gg \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv N.$$

Кількість способів, якими можна розподілити dN_i больцманівських частинок по G_i комірках, дорівнює $G_i^{dN_i}$. Але обмін місцями частинок усередині dG_i не змінює макростан \Rightarrow статистична вага макрокомірки

$$W_i = \frac{G_i^{dN_i}}{dN_i!} \approx \left(\frac{G_i}{dN_i} \right)^{dN_i} \quad (W_i = \frac{G_i!}{(G_i - N_i)! N_i!} \text{ - для ферміонів})$$

Формула Стірлінга дає асимптотичне значення факторіала для великих чисел: $S! =$

$$\sqrt{2\pi S} \left(\frac{S}{e} \right)^S.$$

Статистична вага системи дорівнює добутку статичних ваг її складових \Rightarrow

$$W = \prod W_i,$$

звідси

$$S = k \ln W = k \ln (\prod W_i) = k \sum \ln W_i = k \sum \ln \left(\frac{G_i}{dN_i} \right)^{dN_i} = k \sum dN_i \ln \left(\frac{G_i}{dN_i} \right) =$$

$$k \sum dN_i \ln \frac{4\pi v_i^2 dv_i m^3 V}{\Omega^3 N dN_i} = k \sum dN_i \ln \left[\frac{4\pi v_i^2 dv_i m^3 V}{\Omega^3 N 4\pi v_i^2 dv_i} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} e^{\frac{mv_i^2}{2kT}} \right] =$$

$$= k \sum dN_i \ln \left[VT^{3/2} e^{\frac{mv_i^2}{2kT}} \times \frac{(m2\pi k)^{3/2}}{\Omega^3 N} \right] =$$

$$= k \sum dN_i \ln V + k \sum dN_i \ln T^{3/2} + k \sum dN_i \ln \frac{mv_i^2}{e^{2kT}} + k \sum dN_i \ln \frac{(m2\pi k)^{3/2}}{\Omega^3 N} =$$

$$= k \ln V v N_A + k v N_A \ln T^{3/2} + k \sum dN_i \frac{m v_i^2}{2kT} + k v N_A \ln \frac{(m2\pi k)^{3/2}}{\Omega^3 N} =$$

$$= v R \ln V + v R \ln T^{3/2} + k \frac{m}{2kT} N \sum \frac{dN_i}{N} \frac{v_i^2 m}{2} + v R \ln \frac{(2\pi k m)^{3/2}}{\Omega^3 N} =$$

$$= \nu R \ln + 1,5 \nu R \ln T + \frac{1}{T} N 1,5 k T + \nu R \ln \frac{(2\pi k m)^{3/2}}{\Omega^3 N}$$

$$= \nu R \ln V + \nu C_v \ln T + 1,5 \nu R + \nu R \ln \frac{(2\pi k m)^{3/2}}{\Omega^3 N};$$

Статична вага W при $T=0$ дорівнює $1 \Rightarrow S_{T=0}=0$.

§ Флуктуації

Кількість частинок у двох половинах судини N_1 і N_2 майже ніколи не дорівнюють одна одній, але є рівними їхні середні значення за тривалий проміжок часу.

Мимовільні відхилення чисел N_1 і N_2 , а також будь-яких інших фізичних величин від їхніх середніх значень, що обумовлені тепловим рухом, називаються **флуктуаціями**.

Відносно великі флуктуації зустрічаються тільки в системах з малою кількістю частинок, але термодинамічні системи, що ми розглядаємо, – це системи з великою кількістю частинок.

§ Ентропія й інформація



n куль у m шухлядах можна розташувати в

$$C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!} \text{ спосіб.}$$

Проведемо дослід, і довідаємося, що в цій шухляді є (немає) куля \Rightarrow одержимо інформацію

$$I = \log_2 C_m^n - \log_2 C_{m-1}^{n-1} \quad (I = \log_2 C_m^n - \log_2 C_{m-1}^n)$$

$$S = \log_2 C_m^n; \quad I = \log_2 2 = 1 \text{ біт інформації.}$$

Основу 2 у \log узято тому, що можливі 2 результати від дослід: куля є (1) або її немає (2). Якщо ми маємо повну інформацію \Rightarrow ентропія обернулася в нуль (повна інформації аналогічна повному ладу). Поняття інформації і ентропії використовується в кібернетиці і інформатиці.

§ Ентропія і негативні температури

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} \Rightarrow T = \frac{-U}{k \ln \frac{n}{n_0}}$$

Кикоин Глб §17

"Молекулярна фізика"

$S=0$

$S>0$

$S=S_{max}; T=\pm\infty$

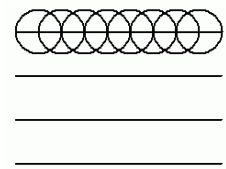
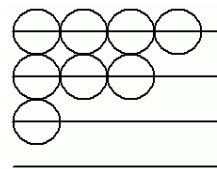
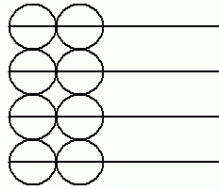
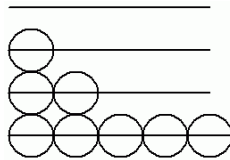
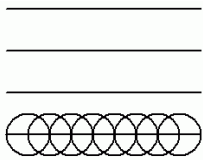
$S>0; T<0;$

$S=0; T=0$

$T=0$

$T>0$

$S<S_{max};$



Малюнок

$T<0$ і S у цих станах є умовним поняттями, тому що відповідають нерівноважному стану, а поняття T вводилося нами в стані т.д.р., і формула Больцмана є справедливою лише при рівновазі.

Розглянута ситуація реалізується у лазері (атомні системи з обмеженим набором енергетичних рівнів).

§ Принцип Ле-Шательє

Француз, який жив у 1850 – 1936 рр.

«Якщо система перебуває в стійкій рівновазі, то всякий процес, викликаний у ній зовнішнім впливом або іншим первинним процесом, завжди буває спрямований таким чином, що він прагне знищити зміни, зроблені зовнішнім впливом або первинним процесом».

Наприклад, коли струм наростає, виникає B , що заважає наростанню. При зменшенні об'єму рівноважної однокомпонентної системи рідина – пар відбувається конденсація частини пари, внаслідок чого температура системи і тиск підвищуються.

Реальні гази

1. На далеких відстанях молекули газу притягаються. Сили притягання називають силами Ван-дер-Ваальса. Ван-дер-Вальс (1837 - 1923) – голландський учений.

Притягання молекул газу на великих відстанях можна пояснити так. Молекули газу можна розглядати як диполі, їхня орієнтація збивається тепловим рухом.

Якщо молекули газу усередині об'єму, сфера молекулярної дії не досягає стінок,

то сума сил притягання дорівнює 0. Але в пристінковому шарі молекули втягуються всередину \Rightarrow

$P = nkT - P_i$, де P_i – внутрішній тиск, $P_i \propto N_{шар} f$, f – сила, що діє на молекулу пристінкового шару, $N_{шар}$ – число молекул у шарі, віднесене до одиниці площі $N_{сл} \sim n$, $f \sim n$, \Rightarrow для 1 моля $P_i = a/V^2 \Rightarrow$

$$(P + \frac{a}{V^2})V = RT.$$

2. Сили відштовхування врахуємо, якщо вважатимемо молекули за пружні кульки з малим, але скінченним об'ємом.

Нехай половина атомів є нерухомою, а друга половина володіє подвоєною кінетичною енергією, але рухається в об'ємі $V-b \Rightarrow$

$$P = n'kT' = \frac{N/2}{V-b} k2T = \frac{NkT}{V-b}$$

Поправку Ван-дер-Ваальса на сили відштовхування можна оцінити так:

$$b = \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi d^3, \text{ де } d - \text{діаметр молекули.}$$

3. Для одного моля:

$$(P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT; \text{ - наближене, напівемпіричне теоретичне виведення, яке є}$$

застосовним при $b \ll V$; $\frac{a}{V^2} \ll P$. Для ν молів $(P + \frac{\nu^2 a}{V^2})(V-\nu b) = \nu RT$.

4. Ізотерми Амага. Для Клайперона при $T = \text{Const} \Rightarrow PV = \text{Const}$, а для Ван-дер-Ваальса

$$PV = \frac{\mu RT}{\mu - b\delta} - \frac{a}{\mu} \delta; \delta = \frac{\mu}{V} \text{ - щільність газу } \frac{\partial(PV)}{\partial \delta} = 0 \text{ при } \mu_{\min} = \frac{\mu}{b} \left(1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}} \right) --$$

$$\frac{\partial^2(PV)}{\partial \delta^2} > 0 \Rightarrow \text{мінімум графік ізотерм.}$$

При стисканні газ спочатку стискується сильніше ідеального газу, а після

проходження мінімуму – слабкіше, тому що спочатку грає притягання, потім – відштовхування.

$T \uparrow \Rightarrow \delta_{\min} \downarrow$ тому що росте роль зіткнень.

При температурі Бойля ($T_B = \frac{a}{Rb}$) $\delta_{\min} = 0$.

$T < T_B \Rightarrow$ при стисканні (PV) проходить через мінімум. Для більшості газів кімнатна $T < T_B$. При $T > T_B$ відштовхування сильніше притягання і (PV) росте монотонно з δ (для He і H_2 кімнатна $T > T_B$).

5. Ізотерми Ван-дер-Ваальса.

$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ - при великих T ця ізотерма виглядає як гіпербола з асимптотами $P=0$

і $V=b$. Домноживши на $(V-b)V^2$, дістаємо

$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0$ – рівняння 3-й ступеня за V , коефіцієнти є реальними \Rightarrow поліном має 1 чи 3 реальні корені.

Конець

При критичній T_k 3 корені зливаються в 1. Точка **15-й лекції!**

критичної ізотерми, де $(\partial P / \partial V) = 0$, $\partial^2 P / \partial V^2 = 0$, називається критичною точкою, де P_k і V_k .

Наявність критичного стану ніяк не зв'язана з В.д.В., тому що при малих V це рівняння не можна застосовувати. Знайдемо T_k , P_k і V_k .

$$a) P_k(V - V_k)^3 = 0 \Rightarrow P_k V_k^3 = ab, 3P_k V_k^2 = a, 3P_k V_k = RT_k + P_k b, V_k = 3b, P_k = \frac{a}{27b^2}, T_k = \frac{8a}{27Rb};$$

$$б) \text{ чи інакше } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ і } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \text{ при } T = T_k.$$

Критичний коефіцієнт $K_k = \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8}{3} \approx 2,67$. Для реальних газів K_k є більшим:

$$H_2 \Rightarrow K_k = 3,03, K_{O_2} = 3,42, K_{H_2O} = 4,46$$

У критичній крапці стискальність $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty$;

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty \Rightarrow C_P = \infty,$$

але виявляється, що C_V теж $=\infty$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \Rightarrow C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P T$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V &= -1 \Rightarrow C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T ; \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} ; \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{V^3 RT}} ;$$

$$dF = -SdT - PdV ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ;$$

$$C_P - C_V = -T \frac{R^2}{(V-b)^2} \frac{V^3(V-b)^2}{2a(V-b)^2 - U^3 RT} = \frac{-TR^2 V^3}{2a(V-b)^2 - V^3 RT}$$

$$\frac{2a(V_k - b)^2}{V_k^3 RT_k} = \frac{2a(2b)^2 27Rb}{(3b)^3 R 8a} = 1$$

$$C_P = \frac{\delta Q}{\partial T|_P} = \frac{dU + PdV}{dT|_P} = \frac{\frac{\partial U}{\partial T_V} dT + \frac{\partial U}{\partial T_T} dV + PdV}{dT} = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \frac{\partial V}{\partial T|_P}$$

6. Закон відповідних станів: «Приведені рівняння стану є однаковими для всіх

речовин.» Обезрозміремо рівняння ВдВ: $\pi = \frac{P}{P_k} ; \tau = T/T_k ; \varphi = V/V_k ;$

$$P = \frac{a\pi}{27b^2} ; T = \frac{8a}{27Rb} \tau ; V = 3b\varphi. \text{ Тоді}$$

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

Зміст закону з математичної точки зору пояснюється тим, що у вихідного рівняння 3!!! параметри. Відповідними називають стани різних речовин, що мають однакові значення приведених параметрів. Якщо для різних речовин із трьох приведених параметрів збігаються два, то збіжиться і значення третього.

7. Ізотермічним стисканням газ конденсується в рідину, тільки якщо його температура є нижчою за T_k . Але цього неможливо зробити ізотермічним підвищенням тиску, якщо температура газу є вищою за T_k . Тобто для газу з $T > T_k$ не відбувається конденсація.

Горизонтальна ділянка ізотерми визначається за правилом Максвелла, спираючись на нерівність Клаузіуса.

Малюнок

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0; \text{ Ізотерма } \Rightarrow \oint dQ = 0; \oint dU = 0 \Rightarrow \oint PdV = 0 \Rightarrow \int_{123} PdV + \int_{34251} PdV = 0 \Rightarrow \int_{123} PdV =$$

$$-\int_{15243} PdV. \text{ Тобто площа 152 дорівнює 243.}$$

34 – перенасичена пара, 15 – перегріта рідина.

8. Правило важеля. Як співвідносяться маси води і газу на горизонтальній ділянці ізотерми?

Малюнок

Скільки в точці V_2 рідини і газу? У точці V_2 – уся речовина є рідиною, нехай її маса 1 $\Rightarrow V_2$ – питомий об'єм рідини, а V_3 – питомий об'єм газу.

$$\rho_z = m_z/V_3, \quad \rho_p = m_p/V_1, \quad V_2 = V_z + V_p = m_z/\rho_z + m_p/\rho_p = \frac{m_z}{m} V_3 + \frac{m_p}{m} V_1, \quad m = m_z + m_p \Rightarrow (m_z + m_p)$$

$$V_2 = m_z V_3 + m_p V_1 \Rightarrow (m_z + m_p) V_2 = m_z V_3 + m_p V_1 \Rightarrow \frac{m_p}{m_z} = \frac{V_3 - V_2}{V_2 - V_1}.$$

9. Струнку, якісно вірну картина фазових перетворень здобуто на базі рівняння ВдВ, яке виведено для розріджених газів.

§ Внутрішня енергія газу В.д.В.

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{TdS - PdV}{dV} \Big|_T.$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P;$$

$$\text{За ВдВ, } T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{R}{V-B} = P + \frac{a}{V^2}; \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2} \Rightarrow$$

$$U = -\frac{a}{V} + f(T), \text{ але } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{df}{dT} \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}.$$

$$\Delta U = \int_V^\infty \frac{-a}{V^2} dV = \frac{a}{V} \Big|_V^\infty = -\frac{a}{V}; - \text{ обумовлено роботою проти сил внутрішнього тиску.}$$

Ентропія газу В.д.В.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT = \frac{R}{V-B} dV + \frac{C_V}{T} dT$$

$$\Rightarrow S = R \ln(V-b) + C_V \ln T + \text{Const} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow S = \nu [R \ln(V-b) + C_V \ln T + \text{Const}].$$

§ Ефект Джоуля – Томсона для газу В.д.В.

Кінець

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P}$$

16-й лекції!

$\Delta P < 0 \Rightarrow$ ефект Джоуля – Т. є позитивним, якщо $\Delta T < 0$. Якщо $\Delta T > 0$, то ефект Д – Т є негативним.

$$\text{Скористаємося } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(\partial P / \partial T)_V + V(\partial P / \partial V)_T}{-C_P(\partial P / \partial V)_T} \Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P(\partial P / \partial V)_T}$$

$$1. \text{ Якщо газ є розрідженим } \Rightarrow (V-b)^2 \approx V^2; P \approx \frac{RT}{V}; \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{V^2} \Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{V^2} - b}{C_P};$$

$b=0 \Rightarrow$ газ охолоджується, що пояснюється тим, що виконується робота проти сил молекулярного притягання; $a=0 \Rightarrow$ газ нагрівається, що не очевидно, не витікає ні з яких фізичних міркувань.

Температура інверсії диференціального ефекту Джоуля–Томпсона

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_k = 2T_B;$$

Якщо температура, за якої відбувається дослід $T < T_i \Rightarrow$ газ проохолоджується (в основному). Якщо ж $T > T_i \Rightarrow$ газ нагрівається (He, H_2).

2. Густиий газ: $T > \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 \Rightarrow \Delta T > 0$

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 - \text{крива інверсії } \tau = \frac{27}{4} \left(\frac{\phi - 1/3}{\phi} \right)^2.$$

Малюнок

§ Зрідження реальних газів

1. Інтегральний ефект Джоуля–Томпсона має місце за умови великої різниці тисків ($10 \div 100$ атм.), здійснюється шляхом дроселювання газу, тобто протіканням його через вентиль, по різні сторони якого підтримується велика різниця тисків. При цьому ентальпія зберігається. Процес є нерівноважним.

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

Процеси не тотожні, але обидва процеси приведуть до одного і тому ж кінцевому стану.

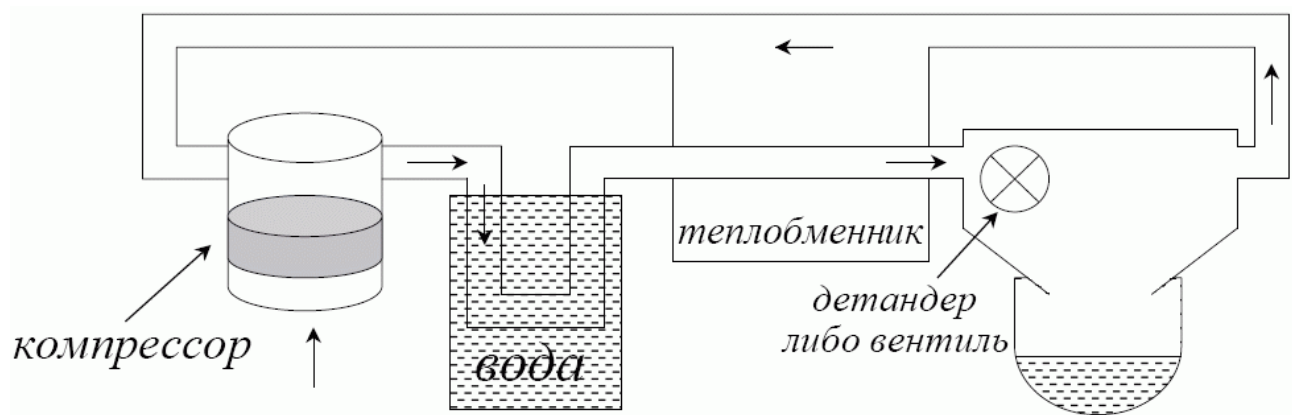
2. Газ знижують використовуючи:

- ☒ примусове випаровування рідини (охолодження рідини);
- ☒ ефект Джоуля–Томпсона;
- ☒ зворотне адіабатичне розширення газу, що робить зовнішню роботу;
- ☒ адіабатне розмагнічування парамагнітної солі (0,0014 К)

Рекорд 2004 рік: МТІ. $T \downarrow 450$ нК.

При розширенні через вентиль за Джоулем–Томпсоном від 220 атм. до 20 атм. T

повітря падає на 50°C . У турбодетандері газ розширюється від 6-7 атмосфер до 1.3 атм.



Малюнок

Ентропія парамагнітної солі в магнітному полі є нижчою, ніж при $H=0$. При низькій температурі в гелієвому випарнику накласти на зразок магнітне поле $\Rightarrow S \downarrow$ (аб) ізотермічно внаслідок контакту солі з He . Ізолювавши зразок, знімемо $H \Rightarrow$ зростає частина ентропії, пов'язана з порушенням порядку в магнітних моментах, але загальна ентропія не змінюється \Rightarrow зменшиться частина ентропії, пов'язана з тепловими коливаннями кристалічних ґрат солі $\Rightarrow T \downarrow$ (бв). Погрішності теплоізоляції дають «г» замість «в».

Тема 5. Рідина

Молекулярно-кінетична модель рідини

1. Для рідини (як і для твердого тіла) характерна наявність певного об'єму.
2. У полі тяжіння рідина набуває форми займаної судини.
3. Ближній порядок: для кожної молекули положення найближчих сусідів є упорядкованим, але швидко порядок цілком зникає. (У кристалах – далекий порядок) \Rightarrow Структура рідини є квазікристалічною.
4. Зазвичай рідина є ізотропною, анізотропними є рідини з подовженими молекулами, як от рідкі кристали, вони є анізотропними за оптичними і

іншими властивостями.

5. Тепловий рух молекул рідини – це коливання біля змінного положення рівноваги. (Нове положення рівноваги відстоїть від попереднього на відстань порядку розмірів молекул). Час осілого життя безладно змінюється, але середній час різко зменшується із зростанням температури.
6. Тверді тіла, які мають близький порядок і не мають анізотропії, називають аморфними. Перехід від аморфного твердого тіла до рідини здійснюється



це переохолоджена рідина. (Приклад: скло, смоли і бітуми...) Асфальт випливає з бочки, скляна паличка прогинається і деформація не зникає, якщо паличку зняти з підставок.

7. Питомий об'єм рідини в 10^3 разів менший за питомий об'єм газів \Rightarrow член $\frac{a}{V^2}$ у рідини в 10^6 разів більше, ніж у газах \Rightarrow рівняння В.д.В. набуває вигляду

$$\frac{a(V-b)}{V^2} = RT$$

Розрахункове $\frac{a}{V^2}$ для H_2O дає 11 000 атмосфер (розраховують з роботи виходу)

\Rightarrow стискальність рідин є мізерно малою (бомби руйнують підводні човни). Коефіцієнт стискальності

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

$$P \uparrow \Rightarrow K \downarrow \quad T \downarrow \Rightarrow K \downarrow$$

8. Радіус сфери дії молекулярних сил $\sim 10^{-9} \text{ м}$.
9. Теплоємність твердих тіл поблизу точки плавлення є близькою до теплоємності рідини після плавлення.
10. Довжина вільного пробігу в газі $\sim 10^{-7} \text{ м}$ є набагато більшою за середню відстань між молекулами, а в рідині переміщення $\sim 10^{-10} \text{ м}$ міжмолекулярної

відстані. Коефіцієнт дифузії рідини на 4-5 порядків менше, ніж у газів.

Френкель Яків Ілліч (1894-1952) – радянський фізик-теоретик, член-кореспондент АН СРСР. Працював у ЛФТІ, викладав у ЛПІ.

11. Частота коливань молекул рідини в середньому становить 10^{13} Гц. З часом змінюється частота й амплітуда коливань. Мінімальна енергія q , що є необхідною для того, щоб молекула рідини могла переміститися з одного тимчасового положення в інше, називається енергією активації самодифузії. Самодифузія – це поступальний рух молекули серед таких же молекул.

Щосекунди молекула рідини змінює 10^8 місць, зробивши між двома переходами 10^3 - 10^5 коливань.

Частота стрибків молекул

$$j = 2\nu k_1 \exp(-q/(kT)) = j_0 \exp(-q/(kT)) - \text{приблизно.}$$

$j \uparrow$, якщо $\nu \uparrow, q \downarrow, T \uparrow$

k_1 враховує, що для стрибка потрібне сприятливе розміщення найближчих сусідніх молекул.

§5. Дифузія в рідині

Розглянемо одновимірну задачу. Контур площею S , перпендикулярний до осі X .

Потік зліва праворуч $\Gamma_{\rightarrow} = \frac{1}{6} j \delta S n(x-\delta);$

потік справа ліворуч $\Gamma_{\leftarrow} = \frac{1}{6} j \delta S n(x+\delta).$

Результуючий потік

$$\Gamma = \Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow} = \frac{1}{6} j \delta S (n(x-\delta) - n(x+\delta)) = -\frac{1}{3} j \delta^2 S \frac{\partial n}{\partial x} \Rightarrow D_L = \frac{1}{3} j \delta^2.$$

Аналогія з газом: $D_L = \frac{1}{3} j \delta^2 = \frac{1}{3} (j \delta) \delta = \frac{1}{3} \nu_T \lambda$.

$$\ln D_L \sim \frac{-1}{T} + C_1;$$

Середній квадрат зсуву броунівської частинки у заданому напрямку визначається формулою Ейнштейна

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2Dt;$$

де D – коефіцієнт дифузії, t – час (Радченко, с.335).

Наприклад. $D_{H_2O}=16 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ при $T=20^\circ \text{C} \Rightarrow \langle (\Delta x)^2 \rangle = 1 \text{ см}^2$ за добу, але шлях l , пройдений молекулою по ламаній лінії за цей час, $l=10 \text{ км}$.

Молекулярно – кінетична теорія в'язкості в рідині

Молекули рідини тривалий час залишаються в одному шарі, тобто їхній хаотичний тепловий рух є повільнішим, а в'язкість сильнішою \Rightarrow механізми в'язкості в газі і рідині є різними.

Нехай на молекулу діє зовнішня сила в напрямку $x \Rightarrow$ у цьому напрямку скачки відбуватимуться частіше на величину $\Delta j \Rightarrow$ швидкість впорядкованого переміщення молекули

$$v = \delta \Delta j$$

δ - довжина одного стрибка, Δj – різниця чисел щосекундних стрибків уздовж і проти X . Нехай один шар рухається відносно іншого із швидкістю v_1 , відстань між ними δ ,

$$\Delta v / \Delta z = v_1 / \delta \Rightarrow$$

Сила в'язкого тертя

$$F_{\text{тер}} = \eta \frac{dv}{dz} S = \eta \frac{v_1}{\delta} S.$$

Розглядаємо стаціонарну задачу, отже різниця стрибків визначається силою внутрішнього тертя \Rightarrow

$$F_{\text{тер}} = \eta \frac{v_1}{\delta} S = \eta \Delta j S.$$

Сила, що діє на молекулу, $F_m = \eta \Delta j \delta^2$, поки вона переборює потенційний бар'єр напівшириною ($\delta/2$) \Rightarrow робота ϕ , яку виконує сила F_m при переміщенні молекули,

$$\phi = F_m \delta/2 = \eta \Delta j \frac{\delta^3}{2}.$$

Енергія активації зменшується на величину ϕ при стрибку в напрямку сили і збільшується при стрибку в протилежному напрямку. Тому число стрибків молекули в прямому і зворотному напрямках дорівнюють

$$j_{\rightarrow} = (1/6) j_0 \exp[-(q - \phi)/(kT)] \text{ і } j_{\leftarrow} = (1/6) j_0 \exp[-(q + \phi)/(kT)] \Rightarrow$$

$$\Delta j = j_{\rightarrow} - j_{\leftarrow} = (1/6) j_0 \exp[-q/(kT)] \{ \exp[\varphi/(kT)] - \exp[-\varphi/(kT)] \}$$

$$= (1/3) j_0 \exp[-q/(kT)] \operatorname{sh}[\varphi/(kT)].$$

Якщо $\varphi \ll kT \Rightarrow \Delta j = (1/3) j_0 \exp[-q/(kT)] \varphi/(kT) = (1/3) j \delta F_{\text{мер}} \delta^2/(kT^2 S) \Rightarrow$

$$\Rightarrow \eta = F_{\text{мер}}/[\Delta j S] = F_{\text{мер}} \exp[q/(kT)] 6kTS / \{ S j_0 \delta^3 F_{\text{мер}} \} = 6kT \exp[q/(kT)] / (\delta^3 j_0).$$

Експонента чутливіша до зміни температури \Rightarrow у невеликому інтервалі температур $\eta = A \exp[q/(kT)]$ - формула Френкеля підтвердилася експериментально.

Нагадаємо, що у газів $\eta_e = (1/3) \rho \bar{v} \lambda$

$$\eta_p \sim kT/[\delta^3 j] \sim m \bar{v}^2/[\delta^3 j] \sim \rho \bar{v}^2/j \sim \rho \delta^2 j^2/j \sim \rho \delta^2 j \sim \rho \bar{v} \delta \sim \eta_e.$$

У газах внутрішнє тертя обумовлено хаотичним тепловим рухом, у рідині - дією міжмолекулярних сил.

Бачинський Олексій Йосипович (1877-1944) – радянський фізик. Закінчив і працював у Московському університеті. Він зауважив: “Треба шукати $\eta(V)$, а не $\eta(T)$ ” оскільки η визначається міжмолекулярними силами, тобто міжмолекулярними відстанями $\Rightarrow \eta = C/[v-w]$; v – питомий об’єм, C і w – сталі, причому $w \approx b$ з рівняння Ван –дер-Ваальса. Така залежність виправдується в широкому інтервалі T для багатьох рідин.

\exists , і великий, клас рідин, для яких закон $F_{\text{тп}} = -\eta(dv/dz) S$ – (ньютонівські рідини) не виконується.

Коефіцієнт поверхневого натягу

Щоб пройти крізь поверхневий шар на межі із сусіднім середовищем, молекула повинна виконати роботу проти сил міжмолекулярного притягання. Молекули поверхневого шару мають надлишок потенціальної енергії в порівнянні з молекулами внутрішніх шарів. Утрата кінетичної енергії молекулами, що пробиваються назовні частково компенсується за рахунок енергії всіх молекул \Rightarrow при випаровуванні кінетична енергія молекул зменшується \Leftrightarrow температура всієї маси рідини знижується. Навпроти, при конденсації потенціальна енергія молекул пари зменшується \Rightarrow температура всієї маси рідини підвищується.

2. Надлишкова енергія в молекул поверхневого шару рідини в порівнянні з молекулами внутрішніх шарів називається поверхневою енергією.

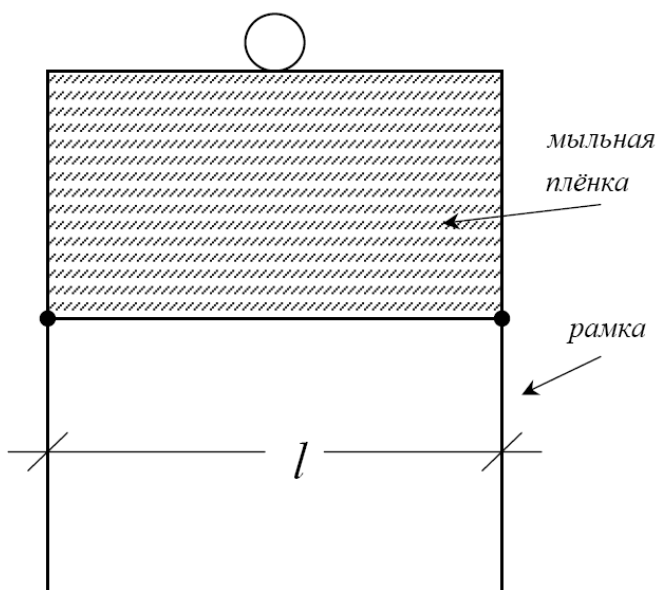
Наприклад, вилив воду до тарілки \Rightarrow площа поверхні збільшується \Rightarrow вода охолоджується.

Інший приклад. Дві краплі злилися в одну \Rightarrow площа поверхні зменшилася \Rightarrow вода нагрілася.

Проведемо дослід. Маслинова олія у водяному розчині спирту набуває форми кулі (концентрація олії дорівнює концентрації розчину, щоб сила Архімеда дорівнювала нулю).

Ще один дослід. Нитка зі зв'язаними кінцями лежить на поверхні води, усередину крапнемо мило \Rightarrow нитка набуває форму кільця \Rightarrow сила df діє на \forall елемент довжини dl

нормально.



Коефіцієнт поверхневого

натягу $\alpha = \frac{df}{dl}$.

3. $TdS = dU + \delta A \quad (T = \text{Const}) \Rightarrow$

$\delta A = TdS + SdT - dU = -d(U - TS) = -dF;$

Робота над силами повторного натягу

$\Delta A = f\Delta h$, при цьому площа поверхні

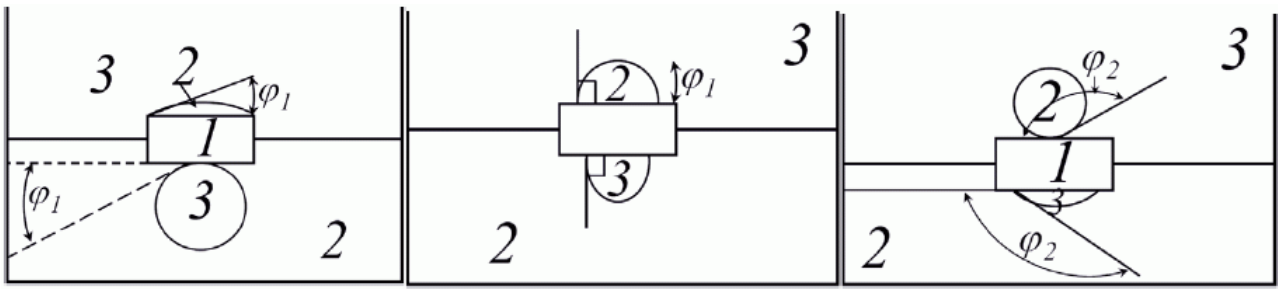
збільшиться на $\Delta S = 2l\Delta h$, $\Delta A = \Delta F$;

$$\frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{f\Delta h}{2l\Delta h} = \frac{2\alpha l}{2l} = \alpha \equiv \sigma,$$

Коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює питомій вільній поверхневій енергії рідини.

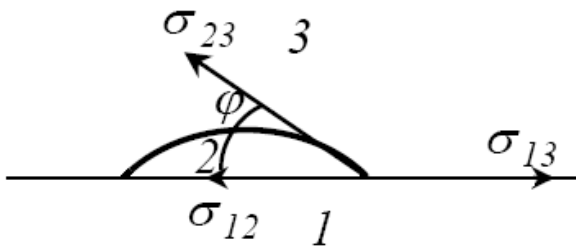
$$[\alpha] = \text{дж}/\text{м}^2 = \text{н}/\text{м}.$$

§ Крайовий кут. Змочування і незмочування



Три різних твердих тіла, але крайові кути над і під “човном” є однаковими.

Кут φ між дотичною до поверхні рідини, яку побудовано через точку дотику трьох середовищ, і поверхнею твердого тіла, відрахований через рідину, називається крайовим кутом.



У рівновазі $\delta_{13} = \delta_{12} + \delta_{23} \cos \varphi$;

Рівновага не наступила \Rightarrow можливі дві ситуації: а) і б).

а) $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \varphi \Rightarrow$ крапля розтікається.

Якщо $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, тобто коли $\varphi = 0$, то рідина утворює тонку плівку – така ситуація дістала назву “повне змочування” (вода або спирт на склі).

б) $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \varphi \Rightarrow$ крапля стягається, кут φ зростає. Коли $\varphi = \pi$ крапля стане кулею (ртуть на склі, вода на закопченому склі чи зарисованім олівцем папері).

$$\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}$$

Малюнок

При розтіканні рідини на ΔS

а) скорочується площа, на якій торкаються тверде тіло і газ \Rightarrow поверхнева енергія системи зменшується на $\sigma_{13}\Delta S$.

б) збільшується площа, на якій торкаються рідина та газ \Rightarrow поверхнева енергія системи збільшується на $\Delta F \leq \sigma_{23}\Delta S$.

в) збільшується поверхня поділу рідина-тверде тіло \Rightarrow поверхнева енергія зростає на $\sigma_{12}\Delta S \Rightarrow$ зміна поверхневої енергії системи дорівнює

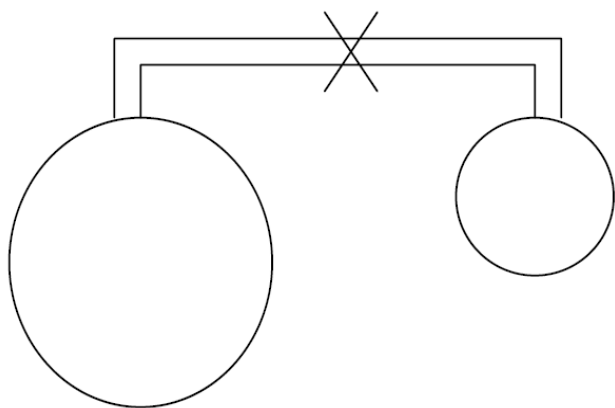
$$\Delta F = (\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{13})\Delta S$$

- для розтікання треба $\Delta F < 0 \Rightarrow$ із двох рідин краще змочує дане тверде тіло та, при розтіканні якої сильніше зменшується поверхнева енергія системи.

Дослід. Крайовий кут води на графіті $\approx 60^\circ$. Опустимо пластинку з краплею води в бензол \Rightarrow вода збирається в краплю, у кульку. Вода поступається місцем бензолу, тому що σ бензолу менше σ води.

Розклинююча дія розчинів дає фізичну основу для застосування змочування. Додавання до води активних речовин (хлориди, феноли, сода і т.д.) підвищує швидкість буравлення шпар у порівнянні з водою в 1,5÷2 рази.

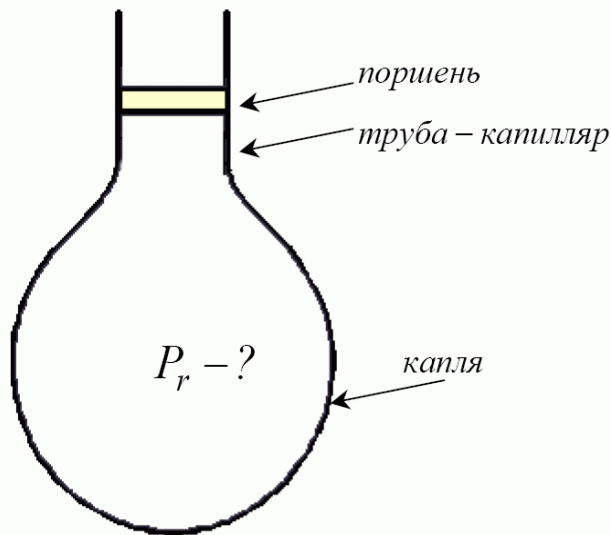
§ Тиск під скривленою поверхнею



Проведемо дослід. Видуємо дві мильних бульбашки, відкриємо крани \Rightarrow газ з меншої бульбашки перетече в більшу \Rightarrow тиск у меншій бульбашці є вищим, ніж у більшій. Так само повітряна бульбашка, піднімаючись з глибини води, розширюється.

Розміри краплі є малими \Rightarrow її форму приблизно можна вважати за кулю.

Проведемо ще один дослід. Додатковий молекулярний тиск P_r , що обумовлений кривизною поверхні, урівноважено атмосферним, вагою поршня і гідростатичним тиском стовпа рідини в капілярі. Знімемо піщину з поршня \Rightarrow



зовнішній тиск зменшиться на $dP \Rightarrow$ крапля стиснеться на $dV \Rightarrow$ буде виконано роботу

$$dA = P_r dV = P_r d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = P_r 4\pi r^2 dr,$$

поверхнева енергія краплі зменшиться на

$$dF = \sigma dS = \sigma d(4\pi r^2) = 8\pi\sigma r dr \Rightarrow$$

$$P_r 4\pi r^2 dr \sigma = 8\pi\sigma r dr \Rightarrow P_r = \frac{2\sigma}{r}.$$

Якщо поверхня не є сферичною $\Rightarrow P_r =$

$$\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \text{формула Лапласа.}$$

P_r – стрибок тисків, $r_{1,2}$ – головні радіуси кривизни. Сума $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ – кривизна поверхні в даній точці не залежить від вибору положення перпендикулярних поверхонь. Радіус є позитивним, якщо центр кривизни під поверхнею (у рідині), є негативним, якщо центр кривизни лежить над поверхнею.

§ Капілярні явища

Малюнок

Тиск на глибині z

$$P_{атм} + \rho g z \text{ або } P_{атм} + \rho g(z+h) - \frac{2\sigma}{R}$$

R – радіус поверхні, яку вважаємо сферичною $\Rightarrow r = R \cos \varphi$;

$\rho g h = 2\sigma / r \cos \varphi \Rightarrow h = 2\sigma \cos \varphi / (\rho g r)$; - формула Жюрена (18 століття).

$\varphi \ll 1 \Rightarrow h = 2\sigma / (\rho g r)$; у капілярі $h \uparrow$, якщо $\sigma \uparrow$, $r \downarrow$. Якщо рідина не змочує капіляр $\Rightarrow \varphi > \pi/2 \Rightarrow \cos \varphi < 0 \Rightarrow h < 0$.

Для доведення формули Жюрена можна обійтися без припущення про сферичну форму меніска. А саме.

Рідина піднялася в капілярі на висоту $dh \Rightarrow$

а) поверхня поділу рідина – тверде тіло зросла на $S=2\pi r dh \Rightarrow$ повна енергія зросла на « $+2\pi r \sigma_{mp} dh$ »

б) зменшилася площа стінка – газ \Rightarrow повна енергія зменшилась на « $-2\pi r \sigma_{mz} dh$ »,

в) потенціальна енергія в полі тяжіння Землі зросла на $\rho(\pi r^2 h) g dh$

г) знехтуємо зміною рівня води в широкій судині.

$$dE = 2\pi r (\sigma_{mp} - \sigma_{mz}) dh + \rho g h \pi r^2 dh \Rightarrow dE/dh = 2\pi r (\sigma_{mp} - \sigma_{mz}) + \rho g h \pi r^2$$

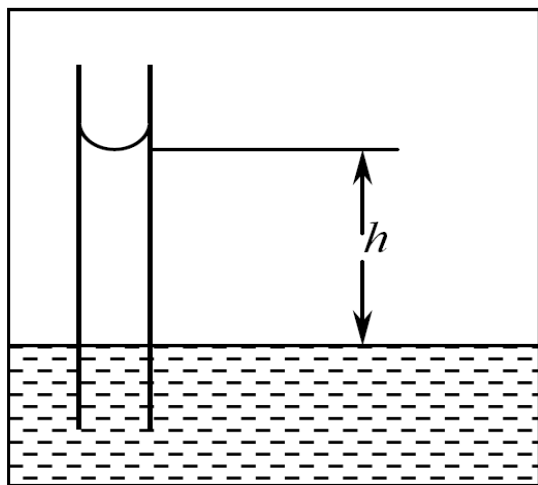
У рівновазі $dE/dh = 0 \Rightarrow h = \frac{2(\sigma_{mz} - \sigma_{mp})}{\rho g r}$, але в рівновазі $\sigma_{mp} - \sigma_{mz} = \sigma_{жз} \cos \varphi$. Тобто

дістаємо формулу Жюрена без припущення про сферичну форму меніска.

Гідростатичний парадокс: три цеберки з однаковою площею дна і однаковою кількістю води. Через різну форму відер висота води в них буде різною, тобто і гідростатичний тиск буде різним, і сила, з якою вода тисне на дно, є різною. Але ваги показують однакову вагу.

Малюнок

Живлення рослин здійснюється завдяки капілярним явищам.



§ Тиск насичених парів над викривленою поверхнею

Тиск P над меніском менше тиску P_0 над невикривленою поверхнею, але дорівнює тиску на висоті h над рівнем води:

$$P = P_0 \exp[-\mu g h / (RT)]$$

Тиск P' під меніском менший за тиск P_0 : $P' -$

$$P_0 = -\rho g h.$$

Стрибок тисків над викривленою поверхнею меніска $P-P'=2\sigma/r \Rightarrow$

$$P=P_0 \exp[-\mu gh/(RT)]=P'+2\sigma/r=2\sigma/r+P_0-\rho_p gh,$$

$$gh=\ln(P_0/P)RT/\mu=(2\sigma/r+P_0-P)1/\rho_p; \Rightarrow \text{за однакових інших умов охолодження}$$

призводить до збільшення розмірів крапель: $T \downarrow \Rightarrow r \uparrow \Rightarrow$ коли хмара входить у холодне повітря, розміри крапель ростуть і вони випадають на землю.

Питомий об'єм рідини $v_p=1/\rho_p$; питомий об'єм газу $v_z=1/\rho_z$. Ввівши ці позначення, можна у двох випадках спростити трансцендентне рівняння,

$$\ln(P_0/P)RT/\mu=(2\sigma/r+P_0-P)1/\rho_p,$$

яке зв'язує тиск P_0 над невикривленою поверхнею рідини і тиск P над викривленою поверхнею.

а) Якщо $|P-P_0| \ll P_0 \Rightarrow \ln(P_0/P)=\ln[(P_0-P+P)/P] \cong (P_0-P)/P \approx (P_0-P)/P_0$

$$(P_0-P)/P_0=(2\sigma/r+P_0-P)\mu v_p/(RT);$$

$$(P_0-P)[1/P_0-\mu v_p/(RT)]=[\mu v_p/(RT)]2\sigma/r=(P_0-P)[\mu v_z/(RT)-\mu v_p/(RT)] \\ =\underline{(P_0-P)(v_z-v_p)\mu_z/(RT)};$$

Тут враховано, що $P_0=\frac{m_z}{V}\frac{RT}{\mu_z}=RT/(\mu_z v_z)$;

$$P_0-P=\frac{v_p}{v_z-v_p}\frac{2\sigma}{r}.$$

б) Якщо $|2\sigma/r| \gg |P_0-P|$;

$$\ln(P_0/P)=\frac{2\sigma}{r}\frac{v_p\mu}{RT} \Rightarrow P=P_0 \exp[-2\sigma v_p\mu/(rRT)]. \quad r \uparrow \Rightarrow P \uparrow$$

Бінарна функція

Коли ми розглядали ідеальний газ, спостерігали хаотичне розташування молекул, при цьому потенціальна енергія взаємодії молекул дорівнює нулю, $U(r)=0$. Коли ми розглядатимемо ідеальний кристал, побачимо суворий порядок у розташуванні молекул, який обумовлено сильною взаємодією. У реальному газі діють міжмолекулярні сили (що більша густина, то більші сили взаємодії). В реальному кристалі існують дефекти структури як наслідок порушення закономірності розміщення, їхня кількість росте з температурою. Рідина посідає проміжне

положення між реальними газами і реальними кристалами. У критичному стані розбіжність між рідиною і газом зникає.

При $T \sim$ температури кристалізації рідини зближаються з кристалами, але перехід рідина – кристал завжди відбувається перериваним чином.

Близькість рідини і кристала виявляється в тому, що:

- питомий об'єм водяної пари в 1650 разів більший за питомий об'єм води при нормальному тиску. Але при плавленні тіл зміна об'єму зазвичай не перевищує 10% (відстань між молекулами зростає на $\sim 3\%$);
- щільне упакування молекул рідини;
- питома теплота плавлення твердого тіла набагато менша за теплоту паротворення \Rightarrow робота на відділення однієї молекули від твердого тіла при плавленні менша, ніж від рідини при випаровуванні в 30-40 разів \Rightarrow зв'язок молекул при переході твердого тіла в рідину слабшає менше, ніж при переході від рідини до газу;
- теплоємність тіла майже не змінюється при плавленні \Rightarrow характер теплового руху молекул рідини такий же, як і у твердому тілі.

В ідеальному кристалі відстані між атомами можуть бути $a\sqrt{n}$ n – ціле, a – найкоротша міжатомна відстань).

Важлива ознака далекого порядку – наявність симетрії в розміщенні атомів і можливість використання просторових ґрат для опису цієї симетрії. Для рідини поняття просторових ґрат незастосовне, тому що в рідині немає далекого порядку.

Приклад. Кристал міді: атоми розташовані у вершинах куба й у центрі граней, найкоротша міжатомна відстань a – від вершини до центра грані.

Малюнок:

Врахування коливань відносно положень рівноваги розміє цю картину. Для опису розташування сусідніх атомів у рідині беруть бінарну функцію (бінарну густину, радіальну густину)

$$\rho(r) = \frac{n_r}{4\pi r^2 \Delta r},$$

n_r – середнє число атомів у сферичному шарі між r і $r+\Delta r$ (число центрів молекул рідини). Цю функцію назвали бінарною, тому що вона рахує кількість сусідів відносно певної (центральної) молекули.

Імовірність W появи атома на відстані r від довільно узятого центру.

Наприклад, для рідкого золота за даними рентгенівського дослідження. Ангстрем $\text{\AA} = 10^{-10}\text{м}$. $r > 10\text{\AA} \Rightarrow$ коливань немає.

Малюнок:

Іноді в рентгенографії використовують $4\pi r^2 \rho(r)$. (див. мал. про мідь)

§§Тема 6. Тверде тіло

§ Особливості кристалічної фази речовини

Рідина і газ не опираються (крім поверхневого натягу) зміні форми, наприклад, для газів відомий закон Паскаля. При цьому сила є перпендикулярною до поверхні, а тверде тіло опирається будь-якому деформуванню, у тому числі і такому, що відбувається без зміни об'єму.

Пружні напруження – це тиск, що виникає у твердому тілі при деформуванні. Сила пружного напруження може мати будь-який напрямок до площадки, на яку вона діє.

Тверді тіла (кристали) є анізотропними (механічні, теплові, електричні, оптичні властивості). Причина анізотропії – упорядковане розташування частинок. Прояв анізотропії – огранювання кристалів (мінерали і метали), кристали легше колються по площинах спайності. Але зазвичай тверді тіла - конгломерат безладно орієнтованих кристаликів, тобто, полікристал. Монокристал – великий одиночний кристал (для його вирощування потрібні спеціальні умови кристалізації з розплаву чи розчину).

Симетрія кристалів. Атоми правильних кристалів розташовані у вузлах геометрично правильних просторових ґрат. Кристал може бути отриманий шляхом багаторазового повторення у 3 – х різних напрямках елементарної кристалічної комірки. Довжини ребер (a, b, c) комірки – період ідентичності кристала. Кристалічна

комірка являє собою паралелепіпед: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ - параметри комірки.

Малюнок:

Комірку, що включає найменше число атомів, які характеризують хімічний склад речовини (наприклад, 1 атом кисню +2 атоми водню для льоду), називають примітивною коміркою (1, 2). Зазвичай використовують елементарну комірку, що має ту ж симетрію, що і весь кристал. Наприклад, 3 має симетрію повороту на 120 град.

Класифікація кристалів

Кристали класифікують, зокрема, за симетрією.

Властивість ґратки збігатися із самою собою при деяких просторових переміщеннях називають симетрією кристалічної ґратки.

Трансляційна симетрія природно спостерігається при переміщенні на величину періоду ідентичності (ґратки вважаються нескінченними).

Інші види симетрії: поворот навколо осі, дзеркальне відбиття від площин.

Вісь симетрії називають віссю n – го порядку – якщо ґратка збігається із собою при повороті на кут $2\pi/n$ (за 1 поворот може бути $n=1, 2, 3, 4, 6$ і тільки).

Малюнок:

Площина симетрії – при дзеркальному відбитті від неї ґратка збігається із собою.

Елементи симетрії – вісь, площина й інше.

У кристалічних ґрат, як правило, кілька видів симетрії.

Федоров Є.С. показав, що можливі 230 комбінацій елементів симетрії (просторових груп). Ці 230 груп розбиваються по 32 (показав російський кристалограф А.В. Гадолін.) класах за ознаками симетрії.

За формою елементарної комірки кристали поділяють на 7 кристалографічних систем (сингоній), до кожної входять кілька класів. У порядку зростання симетрії:

- триклинна система $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$; елементарна комірка - косокутний паралелепіпед; P
- моноклінна система: $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$; елементарна комірка - пряма призма,

в основі – паралелограм (прямий паралелепіпед); РС

- ромбічна система: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$; елементарна комірка - пряма призма з квадратною основою; РСІF

(Базоцентрована ромбічна: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$;

(Малюнок:)

- тетрагональна система: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$; елементарна комірка – пряма призма з квадратною основою; РІ
- ромбоедрична (тригональна): $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$; елементарна комірка – куб, деформований стисканням уздовж діагоналі. Р
- гексагональна система: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \pi/2$; $\gamma = 2\pi/3$. Три комірки утворюють правильну шестигранну призму. Р.
- кубічна система: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$; елементарна комірка – куб. РІF

Позначки Р, С, І і F слід розуміти так: Р – примітивна, І - об'ємноцентрована, F - гранецентрована, С - базоцентрована.

Як показав Браве, в природі всього реалізуються 14 типів ґратки. Їх називають ґратки Браве.

Браве Огюст (1811-1863) – французький фізик.

Малюнки з зображенням ґраток дивіться, зокрема, в підручнику Радченка, гл. 9, с. 250, таблиця – с. 263, малюнки – с. 261.

Малюнок:

Фізичні типи кристалічних ґраток

Розрізняють 4 типи кристалічних ґраток і 4 типи кристалів за *природою частинок* у вузлах кристалічних ґраток, за характером *сил взаємодії* між частинками:

- а) іонні кристали: у вузлах – іони різних знаків; взаємодія між іонами – електричний (кулонівський) зв'язок електростатичних сил притягання між різнойменно зарядженими іонами – іонна.

Малюнок:

Приклад. NaCl – кубічна система,

- натрій⁺, ... – Cl⁻.

У газі NaCl – це одна молекула, у кристалі пари розпадаються. Весь кристал – одна гігантська молекула.

б) Атомні кристали: у вузлах – нейтральні атоми, їх зв'язки в кристалі – ковалентні. Сили взаємодії при цьому мають електричний (не кулонівський) характер. Взаємодія пояснюється квантовою механікою. Зв'язок здійснюється електронними парами (по одному від атома). При ковалентному зв'язку зв'язок спрямований на конкретного сусіда. Число сусідів дорівнює валентності атома.

Приклад, алмаз і графіт. Гратки типу алмаза є також в напівпровідників Ge і Si: кожен атом оточений рівновіддаленими від нього сусідами у вершинах правильного тетраедра. В атомів 4 валентних е⁻.

в) Металеві кристали. У вузлах – іони металу. Між ними - газ електронів, що цементує позитивні іони. Більшість металів за будовою належать до: кубічної об'ємноцентрованої, кубічної гранецентрованої, щільної гексагональної (гексагональна з « $c = \sqrt{8/3} a$ »).

Кубічна гранецентрована і щільна гексагональна комірки відповідають найбільш щільному упакуванню однакових куль (баскетбольні м'ячі в кошику).

г) Молекулярні кристали: у вузлах – орієнтовані певним чином молекули. Сили зв'язку молекул в кристалі ті ж, що і зумовлюють відхилення газів від ідеальності, – Ван – дер – Ваальсові.

Приклад: H₂, N₂, O₂, CO₂, H₂O.

Властивість речовини одного складу перебувати в різних кристалічних формах, що мають різні фізичні властивості, називається поліморфізмом. Наприклад, при $T > 914^{\circ}\text{C}$ Fe утворює γ - залізо з координаційним числом 12 (гратка гранецентрована кубічна).

При $T < 914^{\circ}\text{C}$ координаційне число Fe дорівнюють 8 (грати - кубічні об'ємноцентровані).

У льоду 5 різних кристалічних модифікацій.

Більшість металів має кубічну структуру. Ребро куба є максимальним в лугів, далі падає по періоду системи Менделєєва, потім знову зростає.

Монокристал складається з окремих блоків: атомні радіуси $0,83 \times 10^{-8} \text{ м} \div 2,68 \times 10^{-8} \text{ см}$, а розміри блоків $10^{-4} \div 10^{-6} \text{ см}$.

Блокова структура призводить до зниження механічної міцності кристала.

1. **Малюнок:**

Дефекти в кристалах

Дефект – порушення ідеальної кристалічної структури.

1. Дефекти точкові. Вакансія – відсутність атома у вузлі ґрат. Заміна свого атома атомом домішки (заміщення), упровадження зайвого атома (свого чи чужого) у міжвузольний простір.

Малюнок:

Лінійні дефекти (дислокації) зосереджені поблизу ліній, вони порушують правильне чергування площин. Найпростіші серед дислокацій: крайова і гвинтова. Крайова – усунута зайва на півплощина; гвинтова – розрізали кристал і зрушили розріз на один період – немовби це – одна площина (гелікоїд); лінія дислокації – вісь гвинта.

Лінії дислокації бувають і кривими.

У поганих кристалах дислокацій $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. У гарних кристалах дислокацій $10^2 \div 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Дефекти впливають на фізичні властивості кристалів:

- пластична деформація відбувається при напруженні на кілька порядків меншому, ніж обчисленому для ідеальних кристалів,
- зсув уздовж атомних шарів у **монокристалі** йде легше, ніж при переміщенні усього шару відразу.

Малюнок:

- Вектор Бюргерса відрізняється від нуля, якщо усередині замкнутого контуру є лінійний дефект.
- переміщенню дислокацій заважають інші дефекти, наприклад, домішки. Наприклад, сталь – це розчин вуглецю в залізі. Пластична деформація руйнує кристалічні ґрати і породжує багато дефектів (матеріал зміцнюється при холодній обробці).
- вирощування кристалів за гвинтовою дислокацією.

Механічні властивості твердих тел

Пружні деформації зникають після припинення дії прикладених сил.

Пластичні (залишкові) деформації зберігаються в тілі (принаймні частково) після припинення дії прикладених сил. (Штампкування, кування).

Пластичною чи пружною є деформація? – залежить від матеріалу і величини прикладених сил. Границя пружності, τ_{np} , – максимальне механічне напруження, при докладанні якого залишковими деформаціями в тілі ще можна знехтувати: $\tau < \tau_{np} \Rightarrow$ деформація є пружною, $\tau > \tau_{np} \Rightarrow$ деформація є пластичною.

Для ідеально пружних тіл існує однозначна залежність між діючими силами і викликаними ними деформаціями. Ми розглядатимемо малі деформації, ізотропні **тверді тіла, тобто тіла з полікристалічною** структурою. Хаотичність в орієнтації кристаліків порушується, наприклад, при витягуванні дроту.

Сила, віднесена до одиниці площі, $\tau = \frac{dF}{dS}$, називається механічним

напруженням (буває нормальне та тангенціальне). Відносне подовження $\varepsilon = \Delta l / l_0$ у

випадку простого стискання пов'язане з механічним напруженням законом Гука:

$\tau = E\varepsilon$, де E - модуль Юнга (1773-1829). $[E] = \text{Н/м}^2$; реально $\tau = E\varepsilon + A\varepsilon^2 + B\varepsilon^3 + \dots \Rightarrow$

точність закону **Гука** $\sim \varepsilon$.

У наших розрахунках завдяки малості деформацій використовуватимемо принцип суперпозиції:

$$\varepsilon_x = \tau_x/E - \mu(\tau_y + \tau_z)/E, \quad \varepsilon_y = \tau_y/E - \mu(\tau_x + \tau_z)/E, \quad \varepsilon_z = \tau_z/E - \mu(\tau_x + \tau_y)/E.$$

При **квазістатичному** розтяганні кристал запасав пружну потенційну енергію

$$U = 0.5 E \varepsilon^2 = 0.5 \tau^2 / E$$

Відносне збільшення поперечних розмірів $\Delta a/a$ пов'язане із відносним подовженням $\varepsilon = \Delta l/l_0$ через коефіцієнт Пуассона:

$$\mu = -(\Delta a/a) : (\Delta l/l).$$

Малюнок:

E і μ повністю характеризують пружні властивості ізотропного матеріалу.

Ми розглядаємо деформації, які відбуваються ізотермічно, тобто досить повільно, аби не враховувати перетворення механічної роботи на теплоту.

При всебічному розтяганні: $\varepsilon_x \equiv \Delta x/x = \tau_x/E - \mu(\tau_y + \tau_z)/E$

$$\tau_x = \tau_y = \tau_z \Rightarrow \varepsilon_x = +(\tau/E)(1-2\mu);$$

$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \Delta V/V = (1-2\mu)(\tau_x + \tau_y + \tau_z)/E = \tau/K$; $K = E/[3(1-2\mu)]$ - модуль усебічного стискування. $[K] = [E]; = [H/m^2]$; $1/K = (1/\tau) \Delta V/V = (1/V) |dV/dP|$ - коефіцієнт стискальності.

Густина енергії пружної деформації $u = 0.5[\tau_x \varepsilon_x + \tau_y \varepsilon_y + \tau_z \varepsilon_z]$, у випадку усебічного стискування

$$u = (3/2) \varepsilon \tau = 3(1-2\mu) \tau^2 / (2E) = (9/2) K \varepsilon^2 = \tau^2 / (2K) > 0 \Rightarrow \mu < 1/2;$$

зазвичай $0,25 < \mu < 0,5$.

У кристалів кількість параметрів, що описують пружні властивості, тим більша, чим нижча його симетрія, і складає від 3 (для кубічних кристалів) до 21 (триклинна система).

Однобічне стискування

Малюнок:

$\varepsilon_y = \varepsilon_z = 0$; - за умовою, із симетрії $\tau_y = \tau_z$; $\varepsilon_y = [\tau_y - \mu(\tau_x + \tau_z)]/E = [\tau_y(1-\mu) - \mu\tau_x]/E = 0 \Rightarrow$

$$\tau_y = \tau_z = \mu\tau_x / (1-\mu) \Rightarrow \varepsilon_x = [\tau_x - \mu 2\tau_y]/E = \frac{\tau_x}{E} \left(1 - \frac{2\mu^2}{1-\mu} \right) = \frac{\tau_x}{E} \frac{1-\mu-2\mu^2}{1-\mu}.$$

Вигин

Вигин є неоднорідною деформацією.

Розглянемо однорідний брус довільного, але однакового, поперечного переріза. Фізично короткий елемент бруса: $|BC| = |AD| = l_0 \Rightarrow$ при вигині центри окружностей усіх дуг збігаються на осі 0. Одна з дуг не розтягнеться - $|N_1N| = l_0$ - її звать нейтральною лінією.

Малюнок:

Поверхня, що не розтягується (не змінює своєї площі) при вигині, - перетин недеформованого бруса, що проходить через нейтральну лінію, - звать нейтральним перетином.

Вище N_1N волокна розтягнуті, нижче N_1N - стиснуті. Нехай $R = |ON| \Rightarrow \alpha = l_0/R$. Волокно EF має координату: $|N_1E| = (r-R) = \rho$ волокно AD має негативну координату. Після розтягання $|EF| = \alpha(R + \rho) = l$; подовження $|EF|$: $\Delta l = l - l_0 = \alpha\rho \Rightarrow$ натяг, що діє уздовж волокна EF : $\tau = E\Delta l/l_0 = E\rho\alpha/l_0 = E\frac{\rho}{R}$.

Надалі вважаємо, що $\int \tau dS = 0$. Якщо це не так, то брус як ціле розтягається, що можна порахувати окремо (за принципом суперпозиції). Якщо це так, то нейтральний переріз проходить крізь центр інерції бруса.

Момент сил натягу

$$M_\tau = \int \rho \tau dS = \frac{E}{R} \int \rho^2 dS$$

Введемо поняття моменту інерції поперечного переріза $I = \int \rho^2 dS \Rightarrow M_\tau = \frac{E}{R} I$. За розмірністю $[I] = m^4$, вона є характеристикою геометричної форми перерізу. Якщо перетин - прямокутник шириною a і висотою b , то $I = \frac{ab^3}{12}$ (у теорії обертання твердого тіла $I = mb^2/12$, тобто $m \rightarrow S = ab$); якщо перетин - коло, то $I = \pi r^4/4$ (у теорії обертання твердого тіла $I = mr^2/4$, т.е. $m \rightarrow S = \pi r^2$).

Приклад. $|OO'|$ - стріла прогину; F - зосереджена сила, яку прикладено до центра балки. Вагою балки знехтуємо.

Малюнок:

Розв'язок. Кожна опора тисне (з міркувань симетрії) вгору із силою $(F/2)$. Початок координат – точка A нейтральної лінії над лівою опорою. Проведемо через C , таку, що $|AC|=x < l/2$, нормальний перетин (l – довжина балки). Для рівноваги частина **CB** діє на AC униз із силою $(F/2)$. Момент зовнішніх сил $M=(F/2)x$ урівноважений моментом сил натягу в перетині C :

$$\frac{Fx}{2} = \frac{EI}{R}.$$

Нейтральна лінія до деформації лежала на прямій $y=0$, а після – на деякій кривій $y=(x)$. Знайдемо радіус кривизни кривої $y=(x)$ у точці x_0 . Рівняння окружності $y=b-\sqrt{R^2-(x-a)^2}$; поблизу x_0 :

$$y=y(x_0)+y'(x_0)(x-x_0)+\frac{y''(x_0)}{2}(x-x_0)^2+\dots$$

$$y(x_0)=\sqrt{R^2-(x_0-a)^2}; y'(x_0)=+\frac{1}{2}\frac{2(x_0-a)}{\sqrt{R^2-(x_0-a)^2}};$$

$$y''(x_0)=\frac{\sqrt{R^2-(x_0-a)^2}+(x_0-a)\times\frac{-(x_0-a)}{\sqrt{R^2-(x_0-a)^2}}}{R^2-(x_0-a)^2}=\frac{R^2}{(R^2-(x_0-a)^2)^{3/2}}$$

$$1+y'^2(x_0)=1+\frac{(x_0-a)^2}{R^2-(x_0-a)^2}=\frac{R^2}{R^2-(x_0-a)^2}; [1+y'^2(x_0)]^{3/2}=R y''(x_0);$$

$$1/R=\frac{y''}{[1+y'^2(x_0)]^{3/2}}; \text{ для визначення стріли прогину розв'яжемо рівняння}$$

$$Fx/2=\frac{EI y''}{(1+y'^2)^{3/2}}.$$

Вважаючи $y' \ll 1$, що є справедливим у нас:

$$\frac{Fx}{2}=EI y'' \Rightarrow y''=\frac{F}{2EI} x \Rightarrow y'=\frac{Fx^2}{4EI} + Const;$$

$$y'(l/2)=0 \Rightarrow Const=-\frac{Fl^2}{16EI} \Rightarrow y=\frac{Fx^3}{12EI}-\frac{Fl^2}{16EI} x;$$

$$y(0)=0 \Rightarrow Const=0 \Rightarrow \text{стріла } y(l/2)=\frac{Fl^3}{96EI} - \frac{Fl^3}{32EI} = -\frac{Fl^3}{EI} \left(\frac{1}{32} - \frac{1}{96} \right) = -\frac{Fl^3}{EI} \frac{1}{48};$$

Малюнок. Такий перетин має перевагу, тому що маса є однаковою, але I є більшим.

Цей результат можна використати для визначення стріли прогину невагомої балки довжиною $(l/2)$ під дією зосередженої сили $(F/2)$.

Малюнок:

Верифікація: коли припускали, що $y''=l/R$, вважали, що має бути $y^2 \ll l$, що означає: $F^2 \ll (16EI/l^2)^2$.

Коли у цій деформації натяг є меншим за границю пружності?

$$\tau = E \frac{\rho}{R} \ll \tau_l; E \frac{a}{2} y'' \ll \tau_l; E \frac{a}{2} \frac{Fl}{2EI} \ll \tau_l; y'' EI = \frac{Fx}{2}; y'' = \frac{Fl}{2EI}; F \ll \frac{\tau_l 4I}{al}.$$

Зсув

Зсув – це деформація, в якій не змінюється об'єм, а тільки форма.

$$\frac{dV}{V} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0 \Rightarrow \tau_x + \tau_y + \tau_z = 0 \Leftrightarrow \tau_y + \tau_z = -\tau_x, \text{ але } \varepsilon_x = \frac{\tau_x - \mu(\tau_y + \tau_z)}{E} \Rightarrow \varepsilon_x = \frac{1+\sigma}{E} \tau_x;$$

Модуль зсуву $G = \frac{E}{2(1+\sigma)}$. Але ж пружні властивості твердих тіл повністю

визначаються двома величинами: E и σ , отже, модуль зсуву має визначатись через E и σ . Знайдемо цей зв'язок.

Простіше зсув забезпечити напруженням, що сколює.

Малюнок:

підстава закріплена чи **Малюнок:**

$$\beta - \text{кут зсуву. } \beta = \tau/G; \text{ при цьому } \frac{\Delta V}{V} \sim \varepsilon^2;$$

Густина енергії пружної енергії допоможе нам знайти цей зв'язок, $G = G(E, \sigma)$.

Зсув відбувається **квазістатично**. Робота

$A=0.5 \tau S \Delta x$; S – площа грані CD; $\Delta x = ED$; $\Delta x = \beta |AE| \Rightarrow A = 0.5 \tau S |AE| \beta = 0.5 V \tau \beta$; \Rightarrow

густина пружної енергії $u = 0.5 \tau \beta = \frac{\tau^2}{2G}$;

Яка сила діє на AC з боку ABC: $F = a^2 \tau (\sin 45^\circ + \cos 45^\circ) = \sqrt{2} a^2 \tau$;

Площа перерізу AC: $a \sqrt{2}$ $a = \sqrt{2} a^2 \Rightarrow$ шуканий тиск $F/S = \tau$. Аналогічно розмірковуючи, одержимо: «зсув є еквівалентним розтягання тіла в деякому напрямку і стисканню в перпендикулярному напрямку».

$$\tau_x = \tau; \tau_y = -\tau; \tau_z = 0; \Rightarrow \varepsilon_z = \frac{\tau_z - \mu(\tau_x + \tau_y)}{E} = 0; \varepsilon_x = \frac{\tau_x - \mu(\tau_y + \tau_z)}{E} = -\varepsilon_y = -\frac{\tau_z - \mu(\tau_x + \tau_y)}{E};$$

$$\Rightarrow \Delta V/V = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0;$$

Густина пружної енергії

$$u = \frac{\tau_x \varepsilon_x}{2} + \frac{\tau_y \varepsilon_y}{2} = \frac{1}{2E} [\tau_x^2 - \mu \tau_x \tau_y + \tau_y^2 - \mu \tau_y \tau_x] = \frac{1+\mu}{E} \tau^2 ; \text{ порівнюючи із } u = \frac{\tau^2}{2G}, \text{ дістаємо, що:}$$

$G = \frac{E}{2(1+\mu)} > 0; \Rightarrow -1 < \mu < 1/2$ – єдина умова, що впливає з загальних вимог механічної стійкості твердих тіл.

$$\Delta V/V = \frac{3(1-2\mu)\tau}{E}.$$

$\mu < 0 \Rightarrow$ тіло при розтяганні товстіє, що є протиприродним. У гуми $\mu \approx 0.5$, вона легше змінює форму, ніж об'єм.

Крутіння

Крутіння відбувається без зміни об'єму.

Малюнок:

$M = f \phi$; f – модуль крутіння залежить від матеріалу і від геометричних розмірів дроту.

Знайдемо густину пружної енергії.

Момент сил, що діють на переріз:

$$M = rF = r \tau S = r \tau 2 \pi r \delta r.$$

При **квазістатичному** закручуванні:

$$A=0.5M\varphi=M^2/(2f).$$

$$\frac{A}{V} = u = \frac{4\pi^2 r^4 \delta r^2 \tau^2}{2 f 2\pi r \delta r l} = \frac{\pi \tau^2 r^3 \delta r}{f l}.$$

Для елемента **ABCD** крутіння – це зсув; тобто $u = \frac{\tau^2}{2G} \Rightarrow f = \frac{2\pi G r^3 \delta r}{l}$; якщо стінка

трубки кінцевої товщини $\Rightarrow f = \frac{\pi G}{2l} (r_2^4 - r_1^4)$ (цю величину досліджують на лабораторних роботах).

Ще раз про межі застосовності теорії пружності:

τ_0 – границя пружності, τ - границя текучості.

Малюнок:

Площа петлі **гістерезису** є прямо пропорційною (роботі, витраченої на пластичну деформацію) втратам механічної енергії при пластичній деформації; ця енергія визначає теплоту, що виділяється в деформаційному тілі.

Малюнок:

Петля пружного **гістерезису** (запізнювання).

Теплові властивості твердого тіла

При кімнатній температурі амплітуда теплових коливань атомів $\sim 10\%$ **міжатомної** відстані, тобто $\sim 0,1 \div 0,2$ А. Ці коливання не мають строгої орієнтації. Коефіцієнт лінійного розширення **монокристалів** є **анізотропним** (у кварцу він відрізняється вдвічі, а у плавленого є **ізотропним**, але вдвічі меншим).

Малюнок:

Причиною збільшення лінійних розмірів твердого тіла при нагріванні є не збільшення амплітуди коливань атомів, а збільшення **міжатомних** відстаней, що характеризують положення рівноваги.

Коефіцієнт лінійного розширення найбільш поширених твердих тіл $\sim 10^{-5} K^{-1}$.

Довжина Жовтневої залізниці 640 км улітку на ~300м **більша**, ніж узимку, (інший приклад - трамвайні рейки !!!: вони хоча й безстикові, але перебувають під механічним напруженням влітку, існують і безстикові залізниці).

Жартівливі приклади: Легенда про чобіт у лазні, про короткий день узимку.

Зв'язок теплоємності і пружних властивостей: при $T \sim 1050^{\circ}\text{K}$ α - залізо перетворюється в γ – модифікацію. Малюнок

Класична теорія теплоємності одноатомних твердих тел

а. Теорему про **рівномірний розподіл** енергії по ступенях вільності можна застосувати також до кристалічних твердих тіл, що складаються з однакових атомів.

б. **Міжатомні** взаємодії не впливають на число ступенів вільності атомів.

в. Атоми в кристалі беруть участь переважно в коливальному русі.

$$U_{\mu} = iRT/2;$$

Атом коливається в 3 – **х** напрямках $\Rightarrow i=6 \Rightarrow C_v=3R$.

Малюнок:

1 – алмаз, 2 – кремній, 3 – Al, 4 – свинець.

Недоліки: $C_v(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$, і по – різному, наприклад у $C - C_v$ у 4 рази менша (тугоплавкі речовини з малою атомною вагою: алмаз, **берилій**, бор).

Але класична теорія не може сказати, чому:

а. енергія розподілена рівномірно, незалежно від природи атомів і частоти коливань,

б. Атоми коливаються незалежно. Насправді, атом – не точка, він має внутрішню структуру;

в. двохатомній молекулі не можна крутитися навколо осі і коливатися.

г. У металів знехтували теплоємністю e^- газу. (Що узгоджується з досвідом).

Закон **Дюлонга** і **Пті** (1819 р.) – працювали разом: “Добуток питомої теплоємності хімічного елемента у твердому стані на його атомну масу приблизно однаковий для всіх елементів і складає близько 6 кал/(К моль) $\approx 3R$ ”.

Дюлонг П'єр Луї (1785 - 1838) – французький фізик і хімік.

Пті Алексіс Терез (1791 - 1820) – фізик.

Якщо тверде тіло – хімічна сполука, то її теплоємність визначається за законом Джоуля – **Коппа**: “Молярна теплоємність твердої сполуки приблизно дорівнює сумі молярних **теплоємностей** елементів, з яких вона складається”, що має більшу загальність.

Джоуль **Джеймс** Прескотт (1818 - 1889) – англійський фізик, здобув домашню освіту.

Вади класичної теорії - це її достоїнство:

$$\text{Потенціальна яма: } U(r)=U(r_0)+\frac{\partial U}{\partial r_0} (r-r_0)+1/2 \frac{\partial^2 U}{\partial r_0^2} (r-r_0)^2+\dots$$

$r_0=0 \Rightarrow$ маємо справу із гармонічним **осцилятором**, його енергія $\varepsilon_n=(n+1/2)h\nu$, але теплоємність 2 – атомних газів близька до класичної теорії \Rightarrow коливальні ступені дійсно заморожені $\Rightarrow kT_{\text{кімнатна}} < h\nu$ – відстань між рівнями **осцилятора**.

Енергія обертання молекул: $\varepsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$, де I – момент інерції молекули,

$l=0, 1, 2, \dots$. Відстань між рівнями $\Delta\varepsilon=2(l+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$; якщо $kT_{\text{кімнатна}} < \Delta\varepsilon \Rightarrow$ обертання

немає, але для $H_2 \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 157^\circ K \Rightarrow$ дві оберտальні ступені вільності є збудженими, а в третьої оберտальної ступені вільності I є малим \Rightarrow вона не збуджена.

Квантова теорія теплоємностей Ейнштейна

А.Ейнштейн розглядав атоми кристалічної ґратки як гармонічні осцилятори, які коливаються з частотою ν . Середня енергія $\bar{\epsilon}$ теплових коливань одновимірного

осцилятора: $\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \sum N_j \epsilon_j$; $N = \sum N_j$;

$$N_j = N_0 \exp[-\epsilon_j/(kT)]; \quad \epsilon_j = (j+0.5)h\nu, j=0,1,2,\dots$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum N_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\left(j+\frac{1}{2}\right)\right) \left(j+\frac{1}{2}\right) h\nu}{\sum N_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\left(j+\frac{1}{2}\right)\right)};$$

$$\sum N_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\left(j+\frac{1}{2}\right)\right) = N_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu j}{kT}\right) =$$

$$\sum N_0 \text{ (як геометрична прогресія)} = N_0 \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}};$$

додавання відбувається за індексом j (j – перемінна інтегрування), позначимо

$$\frac{-1}{kT} \equiv \alpha, \text{ тоді}$$

$$\sum N_0 e^{\left(\alpha h\nu \left(j+\frac{1}{2}\right)\right)} = \frac{N_0 e^{\frac{\alpha h\nu}{2}}}{1 - e^{\alpha h\nu}};$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum N_0 \exp\left[\alpha h\nu \left(j+\frac{1}{2}\right)\right] = \sum N_0 \exp\left[\alpha h\nu \left(j+\frac{1}{2}\right)\right] h\nu \left(j+\frac{1}{2}\right) =$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{N_0 e^{\frac{\alpha h\nu}{2}}}{1 - e^{\alpha h\nu}} = N_0 \frac{\left(1 - e^{\alpha h\nu}\right) e^{\frac{\alpha h\nu}{2}} \frac{h\nu}{2} + e^{\frac{\alpha h\nu}{2}} e^{\alpha h\nu} h\nu}{\left(1 - e^{\alpha h\nu}\right)^2} = \frac{N_0 e^{\frac{\alpha h\nu}{2}}}{\left(1 - e^{\alpha h\nu}\right)^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{e^{\alpha h\nu}}{2}\right];$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{N_0 h \nu e^{\frac{-h\nu}{2kT}} \left[1 + e^{\frac{-h\nu}{kT}} \right] \left[1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}} \right]}{2 \left[1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}} \right]^2 N_0 e^{\frac{-h\nu}{2kT}}} = \frac{h\nu \left[1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}} + 2e^{\frac{-h\nu}{kT}} \right]}{2 \left(1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}} \right)} =$$

$$= \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Середня енергія теплових коливань тривимірного осцилятора $3\bar{\varepsilon}$; отже, внутрішня енергія 1 моля

$$U = 3\bar{\varepsilon} \quad N_A = 3N_A \frac{h\nu}{2} + \frac{3N_A h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1};$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)^2 \exp[h\nu/(kT)] \frac{-h\nu}{kT^2} \frac{1}{k} = \frac{3R \exp[h\nu/(kT)]}{(\exp[h\nu/(kT)] - 1)^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 - \text{формула}$$

Ейнштейна.

$$\text{За високих температур, } T \gg \frac{h\nu}{k}: e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots \Rightarrow C_V = \frac{3R}{\left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 = 3R - \text{класична}$$

формула.

$$\text{За низьких температур, } T \ll \frac{h\nu}{k}: e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1 \Rightarrow$$

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp[-h\nu/(kT)] \rightarrow 0, \text{ як того і вимагає теорема Нернста.}$$

Ейнштейн показав, що температура, за якої закон Дюлонга – Пті є справедливий, залежить від частоти ν коливань атомів у вузлах кристалеві гратки : $T = h\nu/k$ - характеристична температура Ейнштейна, вона тим вища, чим міцніший

зв'язок атома в ґратах і чим менша маса атома. Сила зв'язку атома тим більша, чим вища температура плавлення. Для алмаза $h\nu/k=1475\text{ }^{\circ}\text{K}$, для свинцю $\frac{h\nu}{k}=88^{\circ}\text{K}$.

АЛЕ! Згода теорії теплоємності Ейнштейна з експериментом з низьких температур є лише якісною. В експерименті $C_V \rightarrow 0$ повільніше (за ступеневим законом, а не за \exp). Причина розходжень: ми вважали, що частоти є однаковими, а насправді кристал є зв'язаною системою взаємодіючих частинок.

Квантова теорія теплоємності твердих тіл Дебая (1912)

Дебай Петер Йозеф Вільгельм (1884 - 1966) – фізико - хімік, основоположник теорії твердого тіла. 1934 – 1939 – директор Інституту фізики кайзера Вільгельма і професор Берлінського університету. 1940 – 1950 – професор Корнельського університету (США), Нобелівська премія з хімії (1936 г). Медалі Лоренца, Фарадея, Лондонського ХО, Румфорда, Франкліна, інститут Франкліна (США), Гіббса (1949), Планка (1950).

Дебай виходив з того, що кристал – то суцільне пружне тіло, він бере участь у всіх коливаннях з частотами, які відповідають стоячим хвилям з вузлами на межах тіла. Найбільша довжина хвилі в 2 рази більша за розмір кристала, найменша – у 2 рази більша за період ґрати.

Але Дебай вибирав λ_{min} чи ν_{max} так, щоб число частот коливань дорівнювало потроєному числу атомів у молі, $U_{\mu}=3\bar{\epsilon} N_A$. Дебай вважав ці коливання – квазічастинкою – бозоном, бо вона не має жодних магнітних властивостей, отже її спін (магнітний момент) дорівнює нулю.

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_{max}} \epsilon dN_{\epsilon}}{\int_0^{\epsilon_{max}} dN_{\epsilon}}, \text{ для бозонів } n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1};$$

$$dN_{\epsilon} \propto dn(\epsilon) dG, dG = \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3}; \text{ тут } V - \text{об'єм одного моля. У хвиль } \epsilon = cp; \Rightarrow$$

$$\bar{\varepsilon} = A \int_0^{\varepsilon_{max}} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{kT} - 1}; \quad \varepsilon_{max} = h\nu_{max}.$$

Якщо $\varepsilon_{max} \ll kT$, себто за високих температур, \Rightarrow

$$\bar{\varepsilon} = A \int_0^{\varepsilon_{max}} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{kT} = AkT \frac{\varepsilon_{max}^3}{3} \propto T \Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N_A Ak \frac{\varepsilon_{max}^3}{3} - \text{не залежить від температури. Як}$$

ми знаємо, $C_V = 3R$.

$$\text{Якщо } \varepsilon_{max} \gg kT \text{ (за низьких температур)} \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \left[\frac{\varepsilon}{kT} = \xi \right] \cong A(kT)^4 \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}$$

$$= A(kT)^4 \frac{\pi^4}{15};$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N_A Ak^4 4T^3 \frac{\pi^4}{15} = \text{Const } T^3 - ! \text{ Закон кубів Дебая}$$

Недоліки:

1. Теплоємність кристала є атомічною властивістю, а коливанням кристала як цілого відповідають акустичні частоти.
2. Число стоячих хвиль у суцільному тілі не має верхньої границі.
3. Енергія кристала не дорівнює енергії стоячих хвиль, у яких амплітуди і фази розподілені закономірно (в такому підході немає місця тепловим флуктуаціям).
4. Правила квантування застосували до макросистеми.
5. Нема зв'язку зі спектроскопічними властивостями твердого тіла, хоча атоми можуть поглинати, випромінювати і розсіювати світло.

У теорії Рамана теплоємність C_V визначена за емпіричними частотами коливань атомів. Він врахував також теплоємність газу електронів.

Раман Чандрасекхара Венката (1888 - 1970) – індійський фізик, засновник і Президент Індійської АН. Відкрив комбінаційне розсіяння світла на рідинах (Нобелівська премія 1930 року). Ленінська премія “За зміцнення миру між народами”.

Дебай одержав відмінний результат для малих T , коли збуджені саме низькочастотні коливання, спектр яких механіка суцільних середовищ дає досить добре.

Температуру Дебая можна одержати, вимірявши коефіцієнт стискальності:

$$m(\Delta a)'' = F = \Delta PS = \frac{-\Delta V}{V} \frac{1}{K} a^2 = -3 \frac{\Delta a}{a} \frac{1}{K} a^2 = -3 \Delta a \frac{a}{K}; \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{3a}{Km}}$$

$$K = \frac{-1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P} \Rightarrow \Delta P = \frac{-\Delta V}{V} \frac{1}{K}; \frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta a}{a};$$

$$C_u \Rightarrow T_D = \frac{h\nu_{max}}{K} = 230^0 K; C \Rightarrow T_D = 10^3 \text{ } ^0 K.$$

Рівняння стану твердого тіла

Рівнянням стану можна назвати закон Гука – він поєднує тиск і лінійний розмір (об'єм), залежність лінійних розмірів від температури, тощо.

$$E = E_{упр} + E_{тепл} + E_e; P_{ТТ} = P_{упр} + P_{тепл} + P \cdot \bar{\epsilon}$$

При нагріванні твердого тіла за звичайних умов $P = P_{атм.} = Const \Rightarrow$ зростання теплового тиску має компенсуватися пружним тиском, тобто тіло має розширюватися, доки сили зчеплення не врівноважать дію позитивного теплового тиску,

$$dP = dP_{пруж} + dP_T = \frac{\partial P_y}{\partial V} dV + \frac{\partial P_T}{\partial T} dT = 0;$$

$$\frac{\partial P_T}{\partial T} = \frac{\Gamma C_v}{V_0}; P = nkT = n(2/3) \bar{\epsilon}; PV = N(2/3) \bar{\epsilon}; PV = 2/3 \epsilon - \text{у газі,}$$

$$\text{а у твердому тілі} \quad \frac{P_T}{\epsilon_T} = \frac{\Gamma}{V}; \Gamma - \text{коефіцієнт Грюнайзена.}$$

Фазові переходи

Фаза – це макроскопічна фізично однорідна частина речовини, яку відділено від інших частин системи межами поділу, так що її можна вилучити із системи механічним шляхом.

Вода+спирт – одна фаза, бо вони перемішуються,

вода+ртуть – 2 фази, тому що вони не перемішуються.

У системі може бути кілька твердих чи рідких фаз, але т.д.с. не може містити більше 1 газової фази, тому що всі гази змішуються між собою.

Рівновага фаз. Теплова: усі фази мають одну температуру. Механічна рівновага: рівність P (крім кривих поверхонь). Але цього мало. У рівновазі маси усіх фаз є незмінними: тобто рівновага має спостерігатись стосовно взаємних перетворень фаз.

Приклади фазових перетворень 1 роду: зміна агрегатного стану речовини (твердого, рідкого, газоподібного).

Конденсовані агрегатні стани – це тверде і рідке.

Випаровування (пароутворення) – перехід з конденсованого стану до газоподібного.

Конденсація – перехід з газу до конденсованого стану.

У вузькому сенсі випаровування – це перехід з рідини в газ.

Сублімація – перехід із твердого стану в газ (мокра білизна сохне, йод у колбі).

Плавлення – перехід із твердого тіла в рідину.

Кристалізація (затвердіння) – перехід з рідини у твердий стан.

Поліморфні перетворення (α, β, γ і δ - залізо).

Рівновага спостерігається при наявності динамічної рівноваги, наприклад, конденсація \leftrightarrow випаровування для рідини в закритому об'ємі. Якщо пара над судиною є ненасиченою (перегрітою), \Rightarrow триває випаровування. Якщо пара над судиною є пересичена, \Rightarrow триває конденсація.

Рівновага між фазами є динамічною (статистичною). Фазова рівновага між будь-якими фазами 1 і 2 не є статичний стан, у якому повністю припинилися фазові перетворення, а характеризується рівністю середніх швидкостей двох взаємно протилежних процесів: перетворення фази 1 у фазу 2 і зворотного перетворення фази 2 у фазу 1. Характеристикою цієї рівноваги є питомий термодинамічний потенціал

Гіббса: $\Phi = U - TS + PV = m_1 \phi_1 + m_2 \phi_2$. Рівновага спостерігається, коли потенціал Гіббса в обох фаз є однаковим.

Фазові перетворення хімічно однорідних речовин

Рівняння Клапейрона – Клаузіуса

Малюнок:

Якщо $\phi_1 \neq \phi_2 \Rightarrow$ речовина переходить у фазу з меншим ϕ , якщо ж спостерігається рівновага $\Rightarrow \phi_1 = \phi_2$;

$$d\phi = du - Tds - sdT + Pdv + v dP = v dP - s dT.$$

Уздовж кривої випаровування (кривої рівноваги рідини і її насиченої пари)

$$d\phi_1 = d\phi_2 \Rightarrow v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad s_{1,2} \text{ і } v_{1,2} - \text{питомі ентропії і питомі}$$

об'єми пари і рідини. При конденсації одиниці маси речовини виділяється тепло $q = T(s_1 - s_2)$, ентропія зростає при плавленні і випаровуванні: при випаровуванні теплота поглинається, q – питома теплота фазового перетворення, наприклад,

теплота випаровування, плавлення, сублімації: $\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}$ - це рівняння

Клапейрона – Клаузіуса.

Малюнок:

Це рівняння можна довести, спираючись на цикл Карно на ділянці випаровування, там $T_1 = T_2 + dT$; від нагрівача одержимо $Q_1 = q$, робота за цикл $A = (v_1 - v_2) dP$.

$$\text{За теоремою Карно: } \frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{(v_1 - v_2) dP}{q} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}.$$

Рівняння Клапейрона – Клаузіуса є справедливим не лише для випаровування

(де $\frac{dP}{dT} > 0$), але і для інших перетворень, наприклад, плавлення, $\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}$;

якщо $v_2 > v_3 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$, але якщо $v_2 < v_3$ – як для води, то $\frac{dP}{dT} < 0$.

Ілюстрація для кривої рівноваги вода-крига. Є такий фокус. Якщо на крижаний брусок, що лежить своїми кінцями на нерухомих опорах, накинути дротяну петлю і до неї підвісити важкий вантаж, то лід під дротом плавиться. Вода видавлюється з – під дроту і замерзає над нею. Дріт поступово проходить крізь брусок, однак брусок залишається нерозрізаним.

Фазові діаграми. Потрійна точка

Чи можуть три фази бути у рівновазі водночас? $\varphi_1(P,T) = \varphi_2(P,T) = \varphi_3(P,T)$. Ця система має розв'язком лише одну точку на фазовій діаграмі.

Крива сублімації є крутішою за криву випаровування:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{з-р}} = \frac{q_{\text{пароутв}}}{T(v_2 - v_{\text{рід}})} ; \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{возг}} = \frac{q_{\text{возг}}}{T(v_2 - v_{\text{т}})} ;$$

$$v_2 \gg v_{\text{рідина}} > v_{\text{т}} ;$$

$$q_{\text{пароутв}} + q_{\text{плавл}} \big|_{\text{у потрійній крапці}} = q_{\text{возг}}.$$

Для води потрійна крапка $\approx 0,008^\circ\text{C}$, $P_{\text{тр.т.}} = 4,58 \text{ мм рт.ст.}$. Вона є важливою для побудови шкал температур Кельвіна і Цельсія.

Максимальне число фаз хімічно однорідної речовини, що знаходяться в рівновазі сама з собою =3.

Кипіння

При досягненні температури кипіння утворення пари починає відбуватись також із середини рідини. Тобто пароутворення набуває неспокійного характеру. Температура кипіння залежить від Р. Утворення бульбашок активно йде на зародках нової фази та нерівностях поверхні. А газу всередині рідини звичайно багато, але його можна викип'ятити. Фізично однорідна рідина, температура якої при заданому Р

вища за температуру кипіння – перегріта. Вона перебуває під тиском, який нижче за тиск насиченої пари для цієї температури – такий стан є метастабільним. Маленькі бульбашки є неефективними зародками нової фази.

Ефективними зародками нової фази є електричні заряди, бо вони обумовлюють виштовхуючі назовні сили.

Камера Вільсона

Вільсон Чарльз Томсон Ріс, Нобелівська премія 1927 р. за камеру, варто відрізнити від

Вільсон Алан Херріс – напівпровідники

Вільсон Роберт Вудров – Нобелівська премія, 1978 р. космологія

Вільсон Роберт Ратбан – ядерна фізика.

Герметична судина, всередині газ, що не конденсується, (He , Ar , N_2) та насичені пари рідини (вода, етиловий спирт, тощо). Одна з стінок камери – поршень. При адіабатичному розширенні $T \downarrow$ утворюється пересичена пара. Коли через камеру летить заряджена частинка, вона утворює на своєму шляху іони, які є центрами конденсації. Виникають ланцюжки з краплинок, які звуть треками. Параметри треку (довжина, кривина в магнітному полі, кількість краплин на одиниці довжини) вказують на властивості частинок, що пролітають.

Бульбашкова камера

Дональд Артур Глезер. Розробив камеру 1952 р. Нобелівську премію вручено у 1960 р. за камеру + *def.* спин λ і δ гіперонів.

Рідина в камері має $T > T_{\text{кин.}}$, але не кипить через високий тиск. Тиск різко знижують. Частинка, що пролітає крізь рідину, призводить до закипання рідини вздовж траєкторії частинки. Переваги бульбашкової камери над камерою Вільсона – висока густина робочої речовини (рідкий H , пропан, фреони, He , CO_2).

Переохолоднена рідина. H_2O можна довести до “ -10^0C ”.

Історичні приклади фазових переходів. “Олов'яна чума” наприкінці минулого століття в Петербурзі. Причина загибелі експедиції Роберта Скотта (1868 – 1912 г) –

чума зруйнувала олов'яні банки з пальним. (Психологи кажуть, що експедиція вижила б, якби не знала, що вони прийшли на полюс другими.)

Фазові перетворення II роду

Фазові переходи називають ф.п. 1 – го роду, бо саме перші похідні потенціалу

Гіббса $S = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_P$, $v = \left(\frac{\partial \phi}{\partial P} \right)_T$ - терплять в них розрив.

Фазові переходи називають ф.п. 2 – го роду бо в них терплять розрив:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_P}{T} \text{ - питома теплоємність;}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial P \partial T} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \text{ } v_0 \text{ - коефіцієнт теплового розширення;}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \text{ } (-v) \text{ - ізотермічний коефіцієнт стискування.}$$

Перехід “ферромагнетик \rightarrow парамагнетик” – приклад ф.п. 2 – го роду (відбувається при $T_{\text{кюри}}$)

Малюнок:

$$P_k = 1718 \text{ мм рт.ст.}$$

$$T_k = 5,20 \text{ ДО,}$$

$$T_\lambda^v = 1,778 \text{ К}$$

$$P_\lambda^v = 29,96 \text{ атм.,}$$

$$T_\lambda = 2,186 \text{ ДО,}$$

$$P_\lambda = 38,3 \text{ мм.рт.ст. (бо є ще і твердий стан).}$$

На цьому рисунку нема кривої сублімації, тобто *He* може при $T \rightarrow 0$ залишатись рідким. Надтекучість *He* відкрив П.Л.Капіца. (нема грузькості).

Надпровідність – надтекучість газу e^- в металах.

Розчини

Розчинник – речовина, якої більше.

Теплота розчинення – теплота, яка виділяється чи поглинається при розчиненні 1 моль речовини в дуже великій кількості розчинника. Теплота може виділятися або поглинатися при розчиненні, наприклад:

Нашатир у воді „– 16,5 кДж моль⁻¹”,

Сірчана кислота у воді „+ 74,5”.

Концентрації бувають вагові, молярні та об’ємні.

Розчинність – це концентрація насиченого розчину – залежить від Т. Для речовин з позитивним тепловим ефектом розчинність убуває з температурою за принципом Ле – Шательє.

Зазвичай при розчиненні газів у рідинах і твердих тілах тепловий ефект позитивний \Rightarrow розчинність газів (при $P=Const$) повинна зменшуватись з ростом температури. З підвищенням Р (при $T=Const$) розчинність газів повинна зростати.

Малюнок:

Часто не досягається нижня критична точка, тому що один з компонентів затвердіває, а верхня критична точка не досягається, тому що один з компонентів закипає.

Тверді тіла розчиняються дуже рідко. Тверді розчини бувають двох типів: «? упровадження?» (аустеніт - розчин вуглецю в залізі) і заміщення (сплав золота і срібла).

Осмо́с

Коли розчин відокремлений від чистої речовини напів проникливою перегородкою, то крізь неї молекули чистого розчинника можуть проникнути в розчин, а молекули розчиненої речовини не можуть проникнути в чистий розчинник. Прикладом є тваринний міхур, наповнений спиртом, і щільно зав'язаний, він розривається у воді, бо виникає осмотичний тиск. Прикладом напів проникливої перегородки є також глини.

Закон Рауля (Сивухін т.2., с. 495 - 488)

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu'}{\nu}$$

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над поверхнею слабкого розчину нелетучої речовини дорівнює частці кількості молей розчиненої речовини до кількості молів розчинника.

Малюнок

У т.В починається конденсація, концентрація рідкої фази дорівнює концентрації в т. B'' . Спочатку рідина росте, потім кількість рідини почне убувати (за правилом важеля) і при тиску С рідина зникне зовсім (з концентрацією C''). Це і є зворотна конденсація.

Затвердіння суміші рідин

Якщо речовини змішуються й у рідкому, й у твердому стані в довільних співвідношеннях (як золото і срібла), то маємо діаграму у вигляді „сигара”.

Якщо вісмут – кадмій не утворюють змішаних кристалів.

Малюнок:

В I кристали Cd і рідкий розплав (правило важеля)

В II кристали Bi і рідкий розплав.

В III суміш твердих кристалів Cd і Bi .

Затвердіння в концентрації ав почнеться в точці в з виділення кристалів Cd ; рідка суміш збагачується Bi . Температура плавлення буде падати до т. О, поки вся рідина не затвердіє. т.О – евтектична (рівновага трьох фаз: твердих Cd і Bi і рідкого розплаву).

Срібло – мідь – обмежена розчинність у твердому стані.

I – рідка суміш, II, III – тверді розчини.

Малюнок:

Ca і Al утворюють хімічні сполуки $CaAl_4$ і $CaAl_2$, але не утворюють твердих розчинів \Rightarrow змішані кристали певного складу.

$CaAl_4$ розпадається до плавлення. Під кривою плавлення \exists 2 фази.

В I – рідина + кристали $CaAl_2$,

в II – рідина + кристали $CaAl_2$;

в III – кристали Al і кристали $CaAl_4$;

У т. А – злам

Термічний аналіз ($T(t)$) надає інформацію про наявність хімічних сполук.

Правило фаз

4 фази однієї хімічної речовини в рівновазі бути не можуть.

У рідкого розчину – 3 змінних P , T , C – концентрація. (\Rightarrow 3 фази при заданому тиску співіснують лише в 1 т. при $def T$ і C – див. евтектичну точку).

4 фази системи, яка складається з 2 компонентів, можуть бути в рівновазі лише при $def P$, T , C , а рівновага 5 фаз просто вже є неможливою.

n – кількість компонентів, r – кількість співіснуючих фаз.

Перша фаза задається за складом $(n-1)$ концентрацією, крім того, P и T . Ця фаза є в рівновазі з $(r-1)$ іншими фазами. Отже, маємо $(r-1)$ умову, $[(n-1)+2]$ змінних (C_i, P, T) , тому $r \leq n+2$ – правило фаз.

Звук

Поширення коливань у суцільному середовищі

Хвилі - збурення, що поширюються в речовині, якоїсь фізичної величини, що характеризує стан цієї речовини.

Пружні хвилі - механічні збурення (деформації), які поширюються в пружному середовищі (твердому тілі, рідкому, газоподібному).

Відмінність хвиль від будь-якого іншого впорядкованого руху частинок середовища полягає в тому, що при малих збуреннях поширення хвиль не пов'язане з переносом речовини.

Пружні хвилі бувають поздовжні й поперечні.

Поперечна хвиля існує у середовищі із пружністю форми, тобто в середовищі, яке опирається деформації зсуву (у твердому тілі). Виключення - поверхневі хвилі на рідині. Поширення поздовжньої хвилі супроводжується створенням згущень і розріджень частинок, що чергуються.

Довжина хвилі – це відстань між найближчими частинками, які коливаються в однаковий спосіб (в однаковій фазі), $\lambda = vT$, тут T – період коливань, v – швидкість хвилі.

Фронт хвилі - геометричне місце точок, до яких доходять коливання до моменту часу t .

Геометричне місце точок, що коливаються у фазі, - хвильова поверхня. Її можна провести через кожну точку, що бере участь у хвильовому процесі.

Хвилю називають плоскою, якщо хвильовими поверхнями є площини, паралельні одна до одної. Якщо хвильовими поверхнями є концентричні сфери, то хвиля - сферична.

Рівняння плоскої монохроматичної хвилі

Якщо відхилення точки, яка коливається, $\xi = \xi(x, t)$, є відомим в площині $x=0$, а саме: $\xi(0, t) = a \cos(\omega t)$, то в площині $x=x_0$ збурення відстає на час $\tau = x_0/v \Rightarrow \xi(x_0, t) = a \cos[\omega(t - \tau)] = a \cos(\omega t - \omega x_0/v)$.

Збурення із заданим значенням фази поширюється з якою швидкістю?

$\omega(t - \tau) = \text{const} \Rightarrow \omega t - (\omega/v) dx = 0 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = v$; тобто v – швидкість переміщення фази, тобто фазова швидкість.

$k = \omega/v$ – хвильове число. Отже, $\xi(x, t) = a \cos(\omega t - kx)$ – рівняння плоскої монохроматичної хвилі. Якщо площини хвильових поверхонь довільно орієнтовані, то $\xi = a \cos(\omega t - kr)$, тут $|k| = \omega/v$, за напрямком хвильовий вектор є перпендикулярним до $(k \perp)$ хвильових площин. Іноді пишуть

$$\xi = a \exp[i(kr - \omega t)].$$

Швидкість (подовжнього) звуку у твердому тілі

Малюнок:

Відносна подовження циліндра $\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\tau}{E}$; - залежить від координати та часу $\varepsilon = \varepsilon(x, t)$.

Прискорення циліндра $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$, маса циліндра $\rho S dx$, тут ρ – густина недеформованого середовища; S – площа поперечного перерізу.

Сила, що діє на циліндр,

$$df=f(x+dx)-f(x)=S[\tau(x+dx)-\tau(x)]=SE\left[\frac{\partial \xi}{\partial x}(x+\partial x)-\frac{\partial \xi}{\partial x}(x)\right]=$$

$$SE\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \partial x = \rho S dx \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2};$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}; \text{ але } \xi = a \cos[\omega(t - \frac{x}{V})], \frac{\omega^2}{v^2} = \frac{\rho}{E} \omega^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} - \text{ ця формула є}$$

справедливою у тонкому довгому стрижні (інакше формула є складнішою), а також і в рідинах.

$$\text{Аналогічно, для поперечних хвиль } v = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \text{ де } G - \text{модуль зсуву.}$$

Швидкість звуку в газах

$$E = \frac{\tau}{\varepsilon} = \frac{ldP}{dl} = -V \left(\frac{dP}{dV} \right),$$

$$m = \rho V, \quad dm = \rho dV + V d\rho = 0, \text{ бо маса елемента не змінюється в процесі}$$

поширення хвилі, $dV/V = -d\rho/\rho$. $E = \rho dP/d\rho \Rightarrow v = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}$, але $dP/d\rho$ - залежить від процесу.

$$\frac{dP}{dV} \text{ при } T = \text{Const} = PV \text{ (} P = \text{Const}/V \text{)}; \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\text{Const}/V^2 = -\frac{P}{V} \Rightarrow v = \sqrt{-\frac{V}{\rho} \frac{dP}{dV}} = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

; - ньютонівська швидкість звуку, цей результат не узгоджується з експериментом.

Але звук поширюється так швидко, що сусідні елементи не встигають обмінюватись

теплом, для адіабати: $\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$ - Лапласова швидкість звуку. У повітрі

при кімнатній температурі $v = 340 \text{ м/с}$. Можна виміряти v і, знаючи T і μ , обчислити γ .

v не залежить від ω (немає дисперсії) – інакше ускладнена була б мова.

Ми чуємо звук із частотою 20(20000 Гц. $v < 20 \text{ Гц}$ – інфразвук; $v > 20000 \text{ Гц}$ – ультразвук.

«Висота» звуку – найменша частота у звуці (ν_l)

«Тембр» звуку - відносна інтенсивність обертонів (I_2/I_1 , I_3/I_1 і т.д.).

Гучність – це інтенсивність хвилі.

Малюнок:

Акустичний тиск

$$\tau = E \frac{\partial \xi}{\partial x} = v^2 \rho \frac{\partial \xi}{\partial x} \Rightarrow \text{у рідині } dP = v^2 d\rho = \left\| \frac{\partial \rho}{\rho} = -\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial t} \frac{1}{v} \right\| = v^2 \frac{\rho}{v} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \rho v \frac{\partial \xi}{\partial t}.$$

Хвильове рівняння $\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$ поздовжньої плоскої хвилі.

Інтенсивність хвилі

Виділимо елементарний об'єм ΔV , у якому діє відносна деформація $\frac{\partial \xi}{\partial x}$, й

швидкість якого $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ можна вважати однаковими в усьому об'ємі. Його потенційна

енергія пружної деформації $\Delta E_p = \frac{E \varepsilon^2}{2} \Delta V = \frac{E}{2} \Delta V \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 = \left\| E = \rho v^2 \right\| = \rho \frac{v^2}{2} \Delta V \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2.$

Кінетична енергія цього об'єму $\Delta E_k = \frac{\rho \Delta V}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2$. Густина енергії $u = \frac{\rho v^2}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + \frac{\rho}{2}$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2.$$

Для плоскої хвилі монохроматичної хвилі

$$u = \frac{\rho}{2} \left[v^2 \frac{\omega^2}{v^2} a^2 \sin^2[\omega t - (\omega/v) x] + \omega^2 a^2 \sin^2[\omega t - (\omega/v) x] \right] = \rho \omega^2 a^2 \sin^2(\omega t - kx) > 0.$$

Середнє значення за період $\bar{u} = 0.5 \rho \omega^2 a^2$.

Середовище, в якому виникає хвиля, має додаткову енергію. Ця енергія доноситься від джерела самою хвилею. Потік енергії через поверхню Φ – кількість енергії, яку несе хвиля через деяку поверхню за одиницю часу,

$$[\Phi] = \left[\frac{Дж}{с} \right] = [Bm]$$

Густина потоку енергії - це потік енергії через одиничну площадку, перпендикулярну напрямку, в якому переноситься енергія,

$$j = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial S}.$$

Через площадку ∂S за час ∂t перенесено енергію $\partial^2 E$, яка міститься в об'ємі $\partial S(v \partial t) \Rightarrow \partial^2 E = u(v \partial S \partial t)$, $\Rightarrow j = uv$ – енергія, яку переносить хвиля уздовж напрямку свого поширення $\Rightarrow \vec{j} = u \vec{v}$ - вектор Умова.

j уперше уведений Умовим Миколою Олексійовичем (1846 - 1915) – російським фізиком. Закінчив МДУ й викладав в Одесі (у Новоросійському університеті) й Москві.

Інтенсивність хвилі $\langle j \rangle = uv$.

Стоячі хвилі

Важливий випадок інтерференції - накладення зустрічних хвиль однакової амплітуди (падаючої й відбитої).

$$\xi_1 = a \cos(\omega t - kx) = a[\cos \omega t \cos kx + \sin \omega t \sin kx];$$

$$\xi_2 = a \cos(\omega t + kx) = a[\cos \omega t \cos kx - \sin \omega t \sin kx];$$

$\xi_1 + \xi_2 = 2a \cos \omega t \cos kx$ – коливання кожної точки з тією же частотою ω й амплітудою, $2a \cos kx$, що залежить від x .

Пучності - точки, де амплітуда є максимальною: $kx_n = \pi n$, $n \in \mathbb{Z}$. Вузли – це точки, де амплітуда звертається в нуль: $kx_j = \pi(j + 0.5)$.

Густина енергії стоячої хвилі:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -2ak \cos \omega t \sin kx; \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} = -2a\omega \sin \omega t \cos kx;$$

$$\begin{aligned} u &= 0.5 \rho [v^2 4a^2 k^2 \cos^2 \omega t \sin^2 kx + 4a^2 \omega^2 \sin^2 \omega t \cos^2 kx] = 0.5 \rho 4a^2 \omega^2 [\cos^2 \omega t \sin^2 kx + \\ &\sin^2 \omega t \cos^2 kx] = 2\rho a^2 \omega^2 [\cos^2 \omega t - \cos^2 \omega t \cos^2 kx + \cos^2 kx \sin^2 \omega t] = 2\rho a^2 \omega^2 [\cos^2 \omega t + \\ &\cos^2 kx (\sin^2 \omega t - \cos^2 \omega t)] = 2\rho a^2 \omega^2 [0.5(1 + \cos 2\omega t) - \cos^2 kx \cos^2 \omega t] \Rightarrow \bar{u} = \rho a^2 \omega^2; \end{aligned}$$

ця величина вдвічі більша за випадок біжучої хвилі, але $\langle \text{потік} \rangle$ дорівнює нулю, тому що а) хвиля стоїть, б) хвиля є сума двох хвиль, що біжать із рівними швидкостями в протилежних напрямках, кожна з них несе рівну енергію в протилежних напрямках, в) у стоячої хвилі збігаються пучності зсуву й швидкості, але пучності зсуву збігаються з вузлами відносного подовження, тобто енергія переходить із потенційної в кінетичну й назад.

Власні частоти

(є така демонстрація)

Розглянемо коливання струни: довжина струни $l=0.5n\lambda_n$, λ - довжина хвилі.

Малюнок:

Із помітною інтенсивністю в струні збуджуються тільки такі хвилі.

Власні частоти: $\nu_n = \frac{v}{\lambda_n} = \frac{vn}{2l}$, є кратними основній частоті $\nu_1 = \frac{v}{2l}$, а частоти $\nu_{2,3,\dots}$ - називають обертонами.

У загальному випадку коливання струни – це накладення декількох стоячих хвиль із різними власними частотами.

Акустичний резонатор Гельмгольца

Гельмгольц Герман Людвіг Фердинанд (1821 - 1894) - німецький натураліст. Професор фізіології Кенігсберзького, Боннського, Гейдельберзького університетів, професор фізики Берлінського університету.

Розглянемо акустичні хвилі в посудині об'єму V , з якої стирчить довга тонка трубка; S - площа перерізу трубки; l – висота трубки; маса повітря в трубці $m=\rho lS$.

Малюнок:

Коливання тиску в посудині відбуваються адіабатично:

$$PV^\gamma = \text{Const} \Rightarrow dP V^\gamma + \gamma P V^{\gamma-1} dV = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}.$$

Сила, що діє на «поршень», тобто газ у трубці:

$$F = \Delta P S = -S \gamma P \frac{dV}{V} = -\gamma P S^2 \frac{\Delta x}{V} \equiv m a = \rho l S (\Delta \ddot{x}); \Rightarrow \omega^2 = \gamma \frac{P S^2}{V \rho l S} = \frac{\gamma P S}{V \rho l} = \frac{\gamma P}{\rho} \frac{S}{V l}; \omega = \sqrt{\gamma \frac{P S}{\rho V l}}$$

$$= v \sqrt{\frac{S}{V l}}; \text{ - найменша власна частота. } l \gg \text{ амплітуди коливань у трубці.}$$

Закони відбиття й заломлення хвиль

Принцип суперпозиції: якщо в середовищі поширюється одночасно кілька хвиль, то коливання частинок середовища – це геометрична сума коливань, що їх виконували б частинки при поширенні кожної із хвиль окремо.

Якщо межа поділу є перпендикулярною до напрямку поширення хвилі $\Rightarrow j_1 \neq j_2$:

$$j_1 = uv = v_1 \rho_1 \omega^2 a^2 \sin^2(\omega t - k_1 x_0) = \frac{E_1}{v_1} \omega^2 a^2 \sin^2(\omega t - k_1 x_0). \Rightarrow \text{існує відбита хвиля.}$$

На поверхні поділу двох рідких середовищ:

- рівні надлишкові тиски в обох середовищах;
- рівні значення нормальних компонентів швидкостей коливального руху частинок;
- рівні частоти коливань.
- Малюнок:

Принцип Гюйгенса: крапка, до якої доходить хвильовий рух, служить центром вторинних хвиль. Огинаючи цих хвиль дає положення фронту в наступний момент часу.

$$|BP| = C_2 t; |AD| = C_1 t; \text{ гіпотенуза } |AC| = \frac{|BC|}{\sin \alpha_2} = \frac{|AD|}{\sin \alpha_0} \Rightarrow \frac{\sin \alpha_0}{\sin \alpha_2} = \frac{|AD|}{|BC|} = \frac{C_1}{C_2}$$

Кут падіння дорівнює куту відбиття.

α_2 – кут заломлення.

Відбита хвиля й заломлена хвиля.

Ефект Доплера

Доплер Християн (1803 - 1853) - австрійський фізик, математик й астроном.

Директор 1-го у світі Фізичного інституту при Віденському університеті.

а) джерело рухається зі швидкістю u_1 під кутом ϑ_1 до нерухомого приймача. За Δt фаза зміниться на $(\omega t_2 - kr_2) - (\omega t_1 - kr_1) = \omega \Delta t + k(r_1 - r_2)$

$$AB = u_1 \Delta t; r_1 - r_2 = |AO| - |BO| \approx |AC| = |AB| \cos \vartheta_1$$

$$\Delta \varphi = \omega_0 \Delta t + k u_1 \Delta t \cos \vartheta_1 = \Delta t (\omega_0 + k u_1 \cos \vartheta_1) = \Delta t \omega_0 (1 + \frac{u_1}{v} \cos \vartheta_1); \Rightarrow \text{тому частота } \omega$$

звуку, що його сприймає приймач, приблизно дорівнює $\omega = \omega_0 (1 + \frac{u_1}{v} \cos \vartheta_1)$.

б) Якщо рухається приймач звуку зі швидкістю u_2 під кутом ϑ_1 . За Δt фаза міняється на $\omega_0 \Delta t + k(r_1 - r_2)$.

$$(r_1 - r_2) \approx u_2 \Delta t \cos \vartheta_2 \Rightarrow \Delta \varphi = \Delta t \omega_0 (1 + \frac{u_2}{v} \cos \vartheta_2); \Rightarrow \omega = \omega_0 (1 + \frac{u_2}{v} \cos \vartheta_2).$$

Правило фаз

4 фази однієї хімічної речовини в рівновазі бути не можуть.

У рідкого розчину – 3 перемінних P , T , $З$ – концентрація. ($\Rightarrow 3$ фази при заданому тиску) співіснують лише в 1 т. при $def T C$ – див. **эвтектическую** крапку).

4 фази з 2 компонентів можуть бути в рівновазі лише при $def P, T, З$, а рівновага 5 фаз просто вже неможливо.

n – число компонентів, r – число співіснуючих фаз.

Перша фаза задається по складу $(n-1)$ концентрацією, крім того P и T . Ця фаза в рівновазі з $(r-1)$ ін. фазами.

$$\begin{aligned} r - 1 &= \text{умов} \\ (n-1) + 2 &= \text{перемінних:} \\ C_i & P, T \end{aligned}$$

Звук.

Поширення коливань у суцільному середовищі.

Хвилі -, що поширюються в речовині збурювання якої або фізичної величини, що характеризує стан цієї речовини.

Пружні хвилі – **распространяющиеся** в пружному середовищі (твердому тілі, рідкому, газоподібному) механічні збурювання (деформації).

Відмінність від будь-якого іншого упорядкованого руху її часток – при малих збурюваннях розподіл хвиль не зв'язано з переносом речовини.

Подовжні і поперечна, пружні хвилі.

1 хвиля \exists у середовищі з пружністю форми, тобто пручається деформації зрушення (твердого тіла). Виключення – поверхневі хвилі. Розподіл подовжньої хвилі супроводжується створенням згущень, що чергуються, і дозволів часток.

Довжина хвилі – відстань між найближчими частками коливним однаковим образом (в однаковій фазі).

$$\lambda = vT$$

T – період коливань, v – швидкість хвилі.

Фронт хвилі – геометричне місце крапок, до яких доходять коливання до моменту часу t .

Геометричне місце крапок, що коливаються у фазі, - хвильова поверхня.

Можна провести через \forall крапку, що бере участь у хвильовому процесі.

Хвиля – плоска, якщо хвильові поверхні площини рівнобіжні один одному.

Якщо хвильові поверхні концентричні сфери, то хвиля – сферична.

Рівняння плоскої монохроматичної хвилі.

Якщо відхилення коливної крапки $\xi = \xi(x, t)$ відомо в площині $x=0$: $\xi(0, t) = Q \cos \omega t$, то в площині $x=x_0$ збурювання відстає на час

$$\tau = \frac{x_0}{V} \Rightarrow \xi(x_0, t) = a \cos \omega(t - \tau) = a \cos \left(\omega t - \omega \frac{x_0}{V} \right).$$

Збурювання з заданим значенням фази поширюється з якою швидкістю?

$$\omega(t - r) = \text{const} \Rightarrow \omega dt - \frac{\omega}{V} dx = 0 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = V;$$

тобто V – швидкість переміщення фази, тобто фазова швидкість

$$\lambda O = \frac{\omega}{V}$$

Якщо площини хвильових поверхонь довільно орієнтовані то

$$\xi = a \cos(\omega t - kr)$$

тут $|K| = \frac{\omega}{V}$, $k \perp$ площинам хвильовим.

Іноді пишуть $\xi = a \exp i(kr - \omega t)$.

Швидкість звуку у твердому тілі подовжнього

Малюнок:

Відносне подовження циліндра

$$\varepsilon = \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\tau}{E}; \quad - \text{ залежить від } (x, t).$$

Прискорення циліндра $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$, маса циліндра $\rho S dx$ – щільність недеформації

середовища;

S – поперечний переріз.

Сила, що діє на циліндр,

$$dj = j(x+dx) - j(x) = S[\tau(x+dx) - \tau(x)] = SE \left[\frac{\partial \xi}{\partial x} (x+\partial x) - \right.$$

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial x} (x) \right] = SE \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \partial x = \rho S dx \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} ;$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} ; \text{ але } \xi = a \cos w(t - \frac{x}{V}) \text{ у тонкому довгому стрижні (інакше}$$

формула складніше)

$$-\frac{w^2}{V^2} = -\frac{\rho}{E} w^2 \Rightarrow V = \sqrt{\frac{E}{\rho}} ;$$

Аналогічно, для поперечних хвиль $V = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$, де G – модуль зрушення.

Швидкість звуку в газах (і рідинах).

$$E = \frac{\tau}{\varepsilon} = \frac{dPl}{dl} = -V \left(\frac{dP}{dV} \right) \frac{dP}{dV} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{dP}{dS}} - \text{ залежить від процесу.}$$

$$\frac{dP}{dV} \text{ при } T = \text{Const}; \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \Rightarrow v = \sqrt{-\frac{V}{S} \frac{dP}{dV}} = \sqrt{\frac{P}{S}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}} ; - \text{ Ньютоновская}$$

швидкість звуку.

$$\text{Адіабата: } \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}} - \text{ швидкість звуку.}$$

У газі суміжні ділянки не встигають обмінюватися теплом.

У повітрі при кімнатній температурі $v = 340 \text{ м/с}$. Можна вимірити v і знаючи T и μ обчислити γ .

v не залежить від w – інакше утруднена була би мова (немає дисперсії).

Ми чуємо звук з частотою $20 \div 20000$ Гц.

$v < 20 \text{ Гц}$ – інфразвук; $v > 20000$ – ультразвук.

«Висота» звуку – найменша частота в звуці (ν_l)

«Тембр» звуку – відносна інтенсивність

(I_2/I_1 , I_3/I_1 і т.д.).

Голосність інтенсивність хвилі.

Малюнок:

Акустичний тиск.

$$\tau = E \frac{\partial \xi}{\partial x} = v^2 \rho \frac{\partial \xi}{\partial x} \Rightarrow \text{у рідині } d = v^2 d = \frac{\partial \rho}{\rho} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial t} \frac{1}{v}$$

$$= v^2 \frac{\rho}{v} \frac{\partial \xi}{\partial t} = \rho v \frac{\partial \xi}{\partial t}.$$

Хвильове рівняння $\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$; подовжньої плоскої хвилі.

Інтенсивність хвилі.

Виділимо елементарний обсяг ΔV , у якому деформації $\frac{\partial \xi}{\partial x}$ і швидкість

$\frac{\partial \xi}{\partial t}$ можна вважати рівними. Його потенційна енергія пружної деформації $\Delta E_p = \frac{E \varepsilon^2}{2}$

$\Delta V = \frac{E}{2} \Delta V \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 = \left\{ E = \rho v^2 \right\} = \rho \frac{v^2}{2} \Delta V \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2$. Кінетична енергія обсягу $\Delta E_k = \frac{\rho \Delta V}{2}$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2$$

Щільність енергії $u = \frac{\rho v^2}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2$

Для плоскої хвилі монохроматичної

$$u = \frac{\rho}{2} \left[\frac{w^2}{v^2} a^2 \sin^2 \left(\omega t - \frac{\omega}{v} x \right) + w^2 a^2 \sin^2 \left(\omega t - \frac{\omega}{v} x \right) \right] = \rho w^2 a^2 \sin^2(\omega t - kx); > 0$$

Середнє значення за період $\bar{u} = \frac{\rho}{2} w^2 a^2$.

Середовище в якій виникає хвиля, має додаткову енергію. Ця енергія доставляється від джерела самою хвилею. Потік енергії через поверхню Φ – кількість енергії, стерпна хвилею через деяку поверхню за одиницю часу

$$[\Phi] = [\frac{Дж}{с}] = [Ym]$$

Щільність потоку енергії = потік енергії через одиничну площадку \perp напрямкові в якому переноситься енергія.

$$J = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial S}$$

Через площадку ∂S за час ∂t перенесена енергія $\partial^2 E$ укладена, в обсязі $\partial S(v \partial t)$
 $\Rightarrow \partial^2 E = u(\partial S v \partial t)$

$\Rightarrow j = uv$ – енергія переноситься уздовж напрямку розподілу хвилі $\Rightarrow j = u v$. Вектор **Умова**.

j уперше введений **Умовим** Миколою Олексійовичем (1846 - 1915) – росіянин фізик. Закінчив **МГУ** і викладав у Новоросійськом університеті в Одесі і Москві. Інтенсивність хвилі $\langle j \rangle = uv$.

Стоячі хвилі.

Важливий випадок інтерференції – положення зустрічних хвиль однакової амплітуди. (Падаючої і відбитої)

$$\xi_1 = a \cos(\omega t - kx) = a[\cos \omega t \cos kx + \sin \omega t \sin kx];$$

$$\xi_2 = a \cos(\omega t + kx) = a[\cos \omega t \cos kx - \sin \omega t \sin kx];$$

$\xi_1 + \xi_2 = 2a \cos \omega t \cos kx$ – коливання \forall крапці з тією же частотою ω і амплітудою, $2a \cos kx$, що залежить від x .

Пучности – крапки, де амплітуда максимальна:

$kx_n = \pi n, n \in Z$. Вузли, де амплітуда звертається в нуль

$$kx_j = \pi(j + \frac{1}{2}).$$

Щільність енергії стоячої хвилі.

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -2ak \cos wt \sin kx; \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} = -2aw \sin wt \cos kx;$$

$$u = \frac{\rho}{2} [v^2 4a^2 k^2 \cos^2 wt \sin^2 kx + 4a^2 w^2 \sin wt \cos^2 kx] = \frac{\rho}{2} 4a^2 w^2 \times$$

$$\times [\cos^2 wt \sin^2 kx + \sin^2 wt \cos^2 kx] = 2\rho a^2 w^2 [\cos^2 wt - \cos^2 wt \cos^2 kx +$$

$$+ \cos^2 kx \sin^2 wt] = 2\rho a^2 w^2 [\cos^2 wt + \cos^2 kx (\sin^2 wt - \cos^2 wt)] = 2\rho a^2 w^2 \times$$

$$\times \left[\frac{1 + \cos 2wt}{2} - \cos^2 kx \cos^2 wt \right] \Rightarrow \bar{u} = \rho a^2 w^2; \text{ (у 2 рази більше) але } \langle \text{потік} \rangle \text{ дорівнює}$$

нулеві, тому що а) хвиля коштує, б) хвиля є сума двох хвиль, що біжать з рівними швидкостями в протилежних напрямках, \forall з них несе рівну енергію в протилежних напрямках, в) у стоячої хвилі збігаються **пучности** зсуви і швидкості, але **пучности** зсуву збігаються з вузлами відносно подовженими, тобто енергія переходить з потенційної в кінетичну і навпаки.

Власні частоти.

Розглянемо коливання струни:

довжина струни $l = n \frac{\lambda_n}{2}$, λ - довжина хвилі.

Малюнок:

З заміткою інтенсивністю в струні збуджуються тільки такі хвилі.

Власні частоти: $v_n = \frac{v}{\lambda_n} = \frac{v_n}{2l}$ кратні основній частоті $v_n = \frac{v}{2l}$, а $v_{2,3,\dots}$ - обертони.

У загальному випадку коливання струни – накладення декількох стоячих хвиль з різними власними частотами.

Акустичний резонатор **Гельмгольца**.

Гельмгольц Герман Людвіг **Фердинанд** (1821 – 1894) німецький натураліст.

Професор фізіології **Кенигсбергського**, Боннського, **Гейдельбергського** університетів, професор фізики Берлінського університету.

Судина обсягу V і довга тонка трубка з нього стирчить.

Малюнок:

- S - площа перетину трубки
- l - висота: маса повітря в трубці $m = \rho l$.

○ Адіабатичні коливання тиску в судині

$$\text{○ } PV^\gamma = \text{Const} \Rightarrow dPV^\gamma + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}.$$

○ Сила, діє на «поршень» - газ у трубці:

$$\text{○ } F = \Delta PS = -S \gamma P \frac{dV}{V} = -\gamma PS^2 \frac{\Delta x}{V} \equiv ma = \rho l (\Delta \ddot{x});$$

$$\text{○ } w^2 = \gamma \frac{PS^2}{V \rho l S} = \frac{\gamma PS}{V \rho l};$$

○ $w^2 = \sqrt{\gamma \frac{P S}{\rho V l}} = v \sqrt{\frac{S}{V l}}; -$ найменша власна частота $l \gg$ амплітуди коливань у трубці.

- Закони відображення і переломлення хвиль.

Принцип суперпозиції: якщо в середовищі поширюється одночасно кілька хвиль, то коливання часток середовища – геометрична сума коливань, що робили би частки при поширенні кожної з хвиль окремо.

Якщо границя розділяла \perp поширенню хвилі $\Rightarrow j_1 \neq j_2$

$$(j_1 = uv = v_1 \rho_1 w^2 a^2 \sin^2(\omega t - k_1 x_0)) = \frac{E_1}{v_1} w^2 a^2 \sin^2(\omega t - k_1 x_0).$$

$\Rightarrow \exists$ відбита хвиля.

На поверхні розділяла 2 – **х** рідких середовищ:

- рівні надлишкові тиски в обох середовищах
- рівні значення нормальних компонентів швидкостей коливального руху часток.
- Рівні частоти коливань
- **Малюнок:**

- Принцип **Гюйгенса:**

- \forall крапка, до якої доходить хвильовий рух, служить центром вторинних хвиль.
- **Огибающая** цих хвиль дає положення фронту в наступний момент часу.
- $BP = 3_2 t; AD = C_1 t;$

- Гіпотенуза $AC = \frac{|BC|}{\sin \alpha_2} = \frac{|AD|}{\sin \alpha_0} \Rightarrow \frac{\sin \alpha_0}{\sin \alpha_2} = \frac{|AD|}{|BC|} = \frac{C_1}{C_2}$

- Кут падіння дорівнює кутіві відображення
- α_2 – кут переломлення.
- Відбита хвиля і переломлена хвиля.

- Ефект **Доплера**.

Доплер Християн (1803 - 1853) – австрійський фізик, математик і астроном.

Директор 1-го у світі Фізичного інституту при Віденському університеті.

а) джерело рухається зі швидкістю u_1 під кутом v_1 .

За Δt фаза зміниться на до приймача.

$$w\Delta t - k$$

$$(wt_2 - kr_2) - (wt_1 - kr_1) = w\Delta t + k(r_1 - r_2)$$

$$AB = u_1 \Delta t; r_1 - r_2 = AO - BO \approx AC = \frac{AB}{\cos v_1} \cos v_1$$

$$\Delta \varphi = w_0 \Delta t + k \frac{u_1 \Delta t}{(\cos v_1)^{-1}} = \Delta t \left(w_0 + \frac{ku_1}{(\cos v_1)} \right)_1 =$$

$$\Delta t w_0 \left(1 + \frac{u_1}{v} \cos v_1 \right);$$

приблизно.

б) Рухається приймач звуку зі швидкістю u_2 під кутом v_1 .

За Δt фаза міняється на

$$w_0 \Delta t + k(r_1 - r_2)$$

$$(r_1 - r_2) \approx u_2 \Delta t \cos v_2 \Rightarrow$$

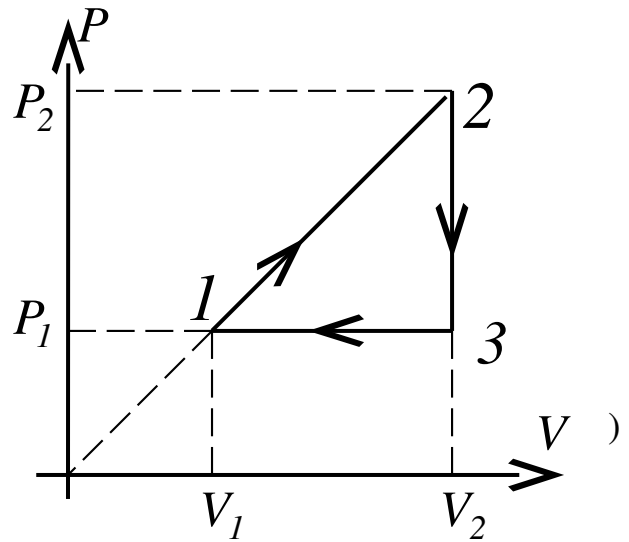
$$\Delta\varphi=\Delta tw_0(1+\frac{u_2}{v}\cos v_2);$$

$$w(1-\frac{u_1}{v}\cos v_1)=w_0.$$

Билет № 1.

1. Идеальный газ с показателем адиабаты γ совершает цикл (см. рис.), в пределах которого абсолютная температура изменяется в τ раз. Найти КПД этого цикла.

2. Идеальный газ виконує процес, в якому тиск зріс в n разів. У скільки разів зросла довжина вільного пробігу λ та кількість ν зіткнень молекули за 1 сек, якщо процес: а) ізохорний; б) ізотермічний.



Билет № 2.

1. Знайти зміну ентропії ΔS 1 молю ідеального газу в ізотермічному розширенні від V_1 до V_2 .

2. Найти показатель n политропы в процессах, совершаемых идеальным газом, при которых остается неизменным коэффициент: а) диффузии, б) вязкости, в) теплопроводности.

Билет № 3.

1. Цикл, совершаемый 1 молем идеального газа, состоит из изобары, изохоры и изотермы. Найти совершаемую газом за цикл работу, к.п.д. цикла и количество тепла $Q_{ик}$, получаемое газом на каждом этапе цикла. Наименьшая и наибольшая температура газа в цикле T_1 и T_2 соответственно.

2. Порахувати кінетичну енергію газу, що складається з двоатомних молекул, та який міститься в об'ємі $V=5$ л під диском $P=0,7$ атм.

Билет № 4.

1. Определить массу воздуха и полную энергию молекул воздуха, заключенного в пространстве между пластинами площадью $S=2\text{ м}^2$, расстояние между ними $l=0,25\text{ м}$, при атмосферном давлении, если температура линейно меняется от значения $t_1=-10^\circ\text{C}$ на одной плоскости до значения $t_2=20^\circ\text{C}$ на другой.
2. Порахувати зміну ентропії ΔS для $\nu=2$ молей, $\gamma=1,3$, якщо у процесі об'єм виріс учетверо: $V_2=4V_1$, а тиск зменшився вп'ятеро: $P_2=\frac{P_1}{5}$.

Билет №5.

1. Як залежить від T середня довжина вільного пробігу λ та кількість ν зіткнень молекул за 1 сек. в таких процесах: а) ізохоричний; ізобаричний.
2. В одном сосуде, объем которого $1,5\text{ л}$, находится $m_1=14$ азота, в другом, объем которого $V_2=3,5\text{ л}$, - $m_2=16\text{ г}$ кислорода. Температуры обоих сосудов одинаковы. Найти приращение энтропии при соединении сосудов.

Билет №6.

1. Как изменится отношение $\gamma=\frac{C_p}{C_v}$ для азота, если под действием некоторого агента определенная доля молекул диссоциирует на атомы? Отношение числа диссоциированных молекул к общему их числу равно α .
2. Газ із показником γ виконує цикл: 2 ізохори + 2 ізобари. Знайти коефіцієнт корисної дії, якщо T зменшується утричі для ізохоричного охолодження та ізобаричного стискання.

Билет № 7.

1. В одном сосуде, объем которого $1,5\text{ л}$, находится $m_1=14$ азота, в другом, объем которого $V_2=3,5\text{ л}$, - $m_2=16\text{ г}$ кислорода. Температуры обоих сосудов одинаковы. Найти приращение энтропии при соединении сосудов.

2. Знайти показник політропи у процесі, в якому не змінюється коефіцієнт теплопровідності.

Билет № 8.

1. Знайти $\langle |v_z| \rangle$ та $|v_z|^2$ для газу з молярною масою μ за температури T .

2. Идеальная холодильная машина работает по обратному циклу Карно в интервале температур от 100°C до 9°C . Работа машины за цикл $A = -1,55 \times 10^5 \text{ Дж}$. Вычислить:

а) холодильный коэффициент ε ;

б) количество тепла Q_2 , отводимого от охлаждаемого тела за цикл;

в) количество тепла Q_1 , отдаваемого теплоприемнику за цикл.

Примечание. Холодильным коэффициентом ε называют отношение количества тепла Q_2 , отводимого от охлаждаемого тела за цикл, к затраченной машиной работе $A' = -A$.

Билет № 9.

1. Порахувати питомі теплоємкості C_v та C_p для газової суміші, що складається з 7 г азоту та 20 г аргону.

2. Вычислить приращение свободной энергии ΔF поверхностного слоя в процессе слияния двух одинаковых капель ртути в одну. Процесс считать происходящим при постоянной температуре. Радиус капель до слияния $r = 2,5 \text{ мм}$.

Билет № 10.

-Цикл, совершаемый 1 молем идеального газа, состоит из изобары, изохоры и изотермы. Найти совершаемую газом за цикл работу, к.п.д. цикла и количество тепла $Q_{ик}$, получаемое газом на каждом этапе цикла. Наименьшая и наибольшая температура газа в цикле T_1 и T_2 соответственно.

-В одном сосуде, объем которого $1,5 \text{ л}$, находится $m_1 = 14 \text{ азота}$, в другом, объем которого $V_2 = 3,5 \text{ л}$, - $m_2 = 16 \text{ г кислорода}$. Температуры обоих сосудов одинаковы. Найти приращение энтропии при соединении сосудов.

Билет № 11.

1. Найти относительное число молекул водорода, скорости которых отличаются от наиболее вероятной не больше, чем на 10 м/сек , при температуре $t_1=27^\circ\text{C}$ и $t_2=227^\circ\text{C}$. При этих же температурах найти относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от $39,9 \times 10^4 \text{ см/сек}$ до $40,1 \times 10^4 \text{ см/сек}$. Проанализировать результаты.
2. Порахувати висоту, на якій концентрація зменшується в e разів.

Билет № 12.

1. Теплоизолированный цилиндр разделен невесомым поршнем на две одинаковые части. По одну сторону поршня находится идеальный газ (1 моль) с показателем адиабаты γ , а по другую сторону – вакуум. Начальная температура газа T_0 . Поршень отпустили, и газ заполнил весь цилиндр. Затем поршень медленно переместили в первоначальное положение. Найти приращение внутренней энергии и энтропии газа в результате этих двух процессов.
2. Порахувати масу повітря в безкінечному вертикальному стовпі з поперечним перерізом S , якщо тиск на поверхні Землі P_0 .

Билет № 13.

1. На пути молекулярного пучка стоит зеркальная стенка. Найти давление, испытываемое стенкой, если скорость молекул в пучке C , концентрация n_0 , масса одной молекулы m_0 .
2. Знайти показчик політропи у процесі, в якому не змінюється коефіцієнт дифузії.

Билет № 14.

1. В микроскоп сквозь диафрагму наблюдают броуновское движение частиц гуммигута, взвешенных в воде, при температуре 17°C . Оказалось, что средние числа частиц, видимые сквозь диафрагму на уровнях, отличающихся между собой на $h=5\text{ }\mu$ (μ - микрон) равны $n_1=2,0$, $n_2=3,2$. Считая объемы всех частиц одинаковыми, определить их.
2. Знайти коефіцієнт корисної дії η для циклу: дві ізобари + дві адіабати для газу з показником адіабати γ , якщо $P_{\max}/P_{\min}=K$.

Билет № 15.

1. Порахувати молярні теплоємності C_v та C_p для газової суміші, що складається на 25% (за кількістю молекул) з азоту та на 75% з аргону.
2. Знайти коефіцієнт корисної дії η для циклу: дві ізобари + дві адіабати для газу з показником адіабати γ , якщо $P_{\max}/P_{\min}=K$.

Билет № 16.

1. Цикл, совершаемый 1 молем идеального газа, состоит из изобары, изохоры и изотермы. Найти совершаемую газом за цикл работу, к.п.д. цикла и количество тепла $Q_{\text{ик}}$, получаемое газом на каждом этапе цикла. Наименьшая и наибольшая температура газа в цикле T_1 и T_2 соответственно.
2. Определить удельные теплоемкости C_v и C_p для газа, состоящего по весу из 85% кислорода (O_2) и 15% озона (O_3). Молекулы O_2 и O_3 считать жесткими.

Билет № 17.

1. Знайти коефіцієнт корисної дії η для циклу: дві ізобари + дві адіабати для газу з показником адіабати γ , якщо $P_{\max}/P_{\min}=K$.
2. Порахувати молярні теплоємності газової суміші, що складається на 60% (за кількістю молекул) з аміаку NH_3 та на 40% з ксенону.

Билет № 18.

1. В баллоне, объем которого 10,5 л, находится водород. При температуре 0°C давление водорода 750 мм рт.ст. Найти число молекул водорода, скорости которых лежат в интервале от $1,19 \times 10^3$ м/сек. до $1,21 \times 10^3$ м/сек. при а) 0°C ; б) 3000°K .
2. Азот виконує цикл: дві ізохори+дві адіабати. Знайти η , якщо в межах циклу $V_{\max}/V_{\min}=20$.

Билет №19.

3. Знайти показчик політропи у процесі, в якому не змінюється коефіцієнт теплопровідності.
4. Найти энергию E теплового движения молекул NH_3 , находящихся в баллоне объемом 10,0 л при давлении 18,4 мм рт.ст. Какую часть этой энергии составляет энергия поступательного движения молекул $E_{\text{пост}}$? Молекулы считать жесткими.

Билет № 20.

1. Знайти висоту, на якій перебуває центр мас безкінечного вертикального стовпа повітря з поперечним перерізом S .
2. Пространство между двумя большими параллельными пластинами заполнено средой, коэффициент теплопроводности которой изменяется с температурой по закону $\kappa = \kappa_0/T$, где κ_0 - постоянная для данной среды величина. Температуры пластин T_1 и T_2 поддерживаются постоянными ($T_1 > T_2$). Расстояние между пластинами l . Найти плотность потока тепла q и температуру T в среде как функцию x , где x – расстояние, отсчитанное от пластины, температура которой T_1 .

Билет № 21.

1. Найти $\langle 1/v \rangle$ та $\langle v \rangle$ для газа с молярной массой μ за температуры T .
2. Барометр в кабине летящего самолета все время показывает одинаковое давление $P = 596 \text{ мм рт.ст.}$, благодаря чему летчик считает высоту h полета неизменной. Однако температура воздуха изменилась от $t_1 = 2^\circ\text{C}$ до $t_2 = 1^\circ\text{C}$. Какую ошибку Δh в определении высоты допустил летчик? Считать давление у поверхности Земли нормальным.

Билет № 22.

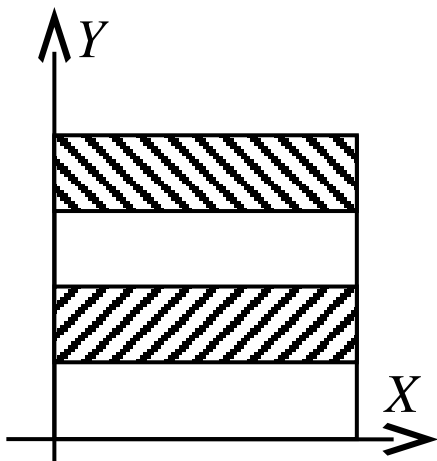
1. Найти частку молекул газа, модуль скорости которых отличается не больше, чем на 5% от $\langle v \rangle$.
2. Нагревается или охлаждается газ, если он расширяется по закону $P = \frac{b}{V^2}$. Какова его молярная теплоемкость в этом процессе?

Билет № 23.

1. Найти $\langle v_y \rangle$ та $\langle |v_y| \rangle$ для газа с молярной массой μ за температуры T .
2. Найти, как зависит от давления средняя длина свободного пробега λ и число ν столкновений за 1 сек молекул идеального газа, если масса газа постоянна и газ совершает процесс: а) изохорический; б) изотермический; в) адиабатический. Эффективный диаметр молекул считать постоянным.

Билет № 24.

1. Порахувати питомі теплоємності C_v та C_p для газової суміші, що складається з 7 г азоту та 20 г аргону.
2. Температура газа изменяется с высотой h по закону $T = T_0(1 - \beta h)$, где β - постоянная величина. Найти закон изменения с высотой давления P и плотности ρ газа. При $h = 0$ давление газа P_0 . Молярная масса газа μ .



Билет № 25.

1. Кубик сложен из чередующихся пластинок равной толщины, но различной теплопроводности. Показать, что теплопроводность кубика в направлении вдоль пластинок (λ_x) больше, чем в направлении, перпендикулярном к ним (λ_y).

2. Вычислить величину $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ для газовой смеси, состоящей из $\nu = 2,0$ моля кислорода и $\nu_2 = 3,0$ моля углекислого газа.

Билет № 26.

1. Как изменится вязкость двухатомного газа, состояние которого далеко от вакуума, при уменьшении объема в 2 раза, если процесс перехода был а) изотермический, б) изобарический, в) адиабатический.
2. Знайти частку молекул газу, модуль швидкості яких відрізняється від $v_{\text{вир}}$ не більше, ніж на 2%.

Билет № 27.

- Знайти показник політропи у процесі, в якому не змінюється коефіцієнт теплопровідності.
- Цикл, совершаемый одним киломолем идеального двухатомного газа, состоит из двух изохор и двух изобар. Найти совершаемую газом за цикл работу A и к.п.д. цикла η . Известно, что в пределах цикла максимальные значения объема и давления газа в два раза больше минимальных значений V_0 и P_0 .

Билет № 28.

1. Газ з показником γ виконує цикл: 2 ізохори + 2 ізобари. Знайти η , якщо T зменшується удвічі для ізохоричного охолодження та ізобаричного стискання.
2. Один моль ідеального газу з известним значенням теплоємності C_v совершаєт процесс, при котором его ентропия S зависит от температуры T как $S = \frac{\alpha}{T}$, где α - постоянная величина. Температура газу змінилась від T_1 до T_2 . Знайти: а) молярну теплоємність газу як функцію його температури, б) роботу, которую совершил газ.

Билет № 29.

3. Цикл, совершаемый 1 молем идеального газа, состоит из изобары, изохоры и изотермы. Найти совершаемую газом за цикл работу, к.п.д. цикла и количество тепла $Q_{ик}$, получаемое газом на каждом этапе цикла. Наименьшая и наибольшая температура газу в цикле T_1 и T_2 соответственно.
2. В одном сосуде, объем которого 1,5 л, находится $m_1=15$ г кислорода, в другом, объем которого $V_2=3,5$ л, - $m_2=16$ г кислорода. Температуры обоих сосудов одинаковы. Найти приращение энтропии при соединении сосудов.

Билет № 30.

1. Знайти $\langle l/v \rangle$ та $\langle v \rangle$ для газу з молярною масою μ за температури T .
2. Порахувати питомі теплоємності c_v та c_p для суміші, що складається на 15% (за масою) з озону O_3 та на 85% з кисню O_2 .

Билет № 31.

- Як залежать від T середня довжина вільного пробігу λ та кількість ν зіткнень молекул за 1 сек в таких процесах: а) ізохоричний; б) ізобаричний.

-Азот виконує цикл: дві ізохори + дві адіабати. Знайти η , якщо в межах циклу

$$V_{\max}/V_{\min}=20.$$

Билет № 32.

1. Вычислить приращение энтропии при следующих процессах:

- а) один киломоль воды превращается в пар. Температура воды и пара 100°C . Питомая теплота парообразования $q_1=2250$ Дж/г.
- б) 1,00 кг льда в результате нагревания превращается в воду и затем в пар. Температура льда 0°C , температура пара 100°C . Процесс протекает при давлении 760 мм рт.ст. Считать, что теплоемкость воды $c=4.18$ Дж/(г*К) не зависит от температуры. Питомая теплота топления $q_2=333$ Дж/г.
- в) В калориметре, теплоемкостью которого можно пренебречь, смешивают 500 г воды при температуре 0°C и 400 г спирта при температуре 27°C . Теплоемность спирта $c_c=2.42$ Дж/(г*К).

2. Радиус мыльного пузыря $r=6,0$ мм; поверхностное натяжение мыльной воды $\alpha=4,3 \times 10^{-2}$ Н/м. Вычислить: а) добавочное давление ΔP воздуха внутри пузыря; б) свободную энергию F поверхности мыльного пузыря; в) работу A , которую нужно затратить, чтобы выдуть этот пузырь. Считать, что процесс образования мыльного пузыря происходил изотермически.

Билет № 33.

- Через какое время τ давление воздуха в тонкостенном откачанном сосуде, в стенке которого имеется отверстие площадью $S=10^{-6}$ см² возрастает от $P_1=10^{-4}$ мм Hg до $P_2=10^{-2}$ мм Hg, если давление наружного воздуха $P_0=760$ мм Hg, а температура $t=20^{\circ}\text{C}$? Объем сосуда 1 л. Через какое время давление в сосуде станет равным половине атмосферного?
- Два теплоизолированных баллона соединены краном. В одном баллоне, объем которого V_1 , находится киломоль газа. Второй баллон, объем которого V_2 ,

откачан до высокого вакуума. Кран открывают, и газ адиабатически расширяется. Найти:

- а) приращение внутренней энергии газа ΔU ;
- б) работу A_i , совершенную газом против внутреннего давления;
- в) приращение температуры газа ΔT .

Известны: константа Ван-дер-Ваальса a и молярная теплоемкость C_v газа.

Билет № 34.

1. Сосуд, содержащий некоторое количество азота при температуре $t=15^{\circ}\text{C}$ движется со скоростью $v=100\text{ м/сек}$. Какова будет температура t_2 газа в сосуде, если он внезапно остановится и если передачей теплоты стенкам можно пренебречь?
2. Сталевий стрижень циліндричної форми (довжина L , радіус R) прикріплено одним кінцем до стелі. Знайти: енергію пружної деформації стрижня W , записати W як функцію відносної деформації.